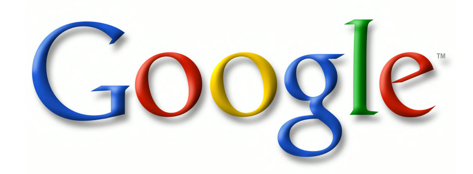



Stanford University Libraries
3 6105 000 721 865





Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

Herausgegeben von

Prof. Dr. P. Debye und **Prof. Dr. M. Born**
in Zürich in Göttingen

Schriftleiter:

Dr. Hans Küstner
in Göttingen

VIERUNDZWANZIGSTER JAHRGANG
1923

Mit elf Tafeln



Verlag von S. Hirzel in Leipzig
1923

Autoren- und Sachregister.

Abkürzungen: (B.) = Besprechung, (T.) = Tagesereignisse.

H.

I.

J.



M.

N.



T.

U.

V.

W.

Namensverzeichnis der „Personalien".

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 1. 1. Januar 1923. 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 3 am 10. Januar 1923.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Quantentheorie mehratomiger Molekeln.

Von M. Born und E. Hückel.

Einleitung.

Die Untersuchungen von A. Kratzer[1]) über die Bandenspektra mehratomiger Molekeln, insbesondere der zweiatomigen Halogenwasserstoffe haben gezeigt, daß man zur Erklärung der feineren Gesetzmäßigkeiten die Wechselwirkung zwischen den Freiheitsgraden der Rotation und der Schwingung berücksichtigen muß. Herr Kratzer hat die Rechnung für zweiatomige Molekeln durchgeführt mit Hilfe einer Methode, die an die Sommerfeldsche Formulierung der Quantenbedingungen anknüpft. Die von ihm benutzte Annäherungsrechnung ist nur für heteropolare Molekeln durchführbar, bei denen die potentielle Energie der Kerne aufeinander eine Entwicklung nach dem reziproken Kernabstand gestattet, die mit dessen erster Potenz anfängt.

Im ersten Teil der vorliegenden Mitteilung soll gezeigt werden, daß sich die Koppelungsgesetze zwischen Rotation und Schwingung in sehr einfacher Weise und mit beliebigem Grade der Annäherung mit Hilfe der Methode der Quantelung gestörter Systeme[2]) gewinnen lassen[3]). Dabei wird über die potentielle Energie keine andere Voraussetzung gemacht, als daß sie allein eine Funktion der Entfernung zwischen den Kernen ist. Es ergibt sich dann, daß die in der Termdarstellung der Banden vorkommenden Konstanten sich sämtlich außer durch die Massen und den Kernabstand in der Gleichgewichtslage durch die sukzessiven Ableitungen der potentiellen Energie nach dem Kernabstand, genommen an der Stelle des Gleichgewichts, ausdrücken lassen. Bei Annahme des Kraftgesetzes von Kratzer erhalten wir die von diesem abgeleiteten Formeln.

Im zweiten Teil wird diese Theorie auf mehratomige Molekeln erweitert. Bei diesen steht die Achse der Rotation nicht wie bei den zweiatomigen im Raume fest; daraus entspringt eine sehr viel verwickeltere wechselseitige Beeinflussung von Schwingungen und Rotation[1]). Auch hier führt die Methode der Störungsquantelung zum Ziel, wenn auch nicht in so einfacher Weise, wie das bei den zweiatomigen Molekeln möglich ist. Wir beschränken uns in dieser Mitteilung auf eine Skizzierung des Rechenverfahrens, aus dem sich in jedem Spezialfalle die expliziten Schlußformeln auf genau vorgeschriebenem Wege, wenn auch mit langwierigen Rechnungen, gewinnen lassen, und geben kurz den Gang und

1) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 289, 1920; **3**, 460, 1920.

2) M. Born u. E. Brody, Zeitschr. f. Phys. **6**, 140, 1921; **8**, 205, 1922; M. Born u. W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **10**, 137, 1922.

3) Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß es sich hier nur um Molekeln von bestimmter Elektronenkonfiguration (ohne Elektronensprung), also um die Rotations- und Rotationsschwingungsbanden (im Ultraroten) handelt. Wir berücksichtigen ferner nicht den Elektronenimpuls, den Kratzer bei den sichtbaren Banden zur Erklärung der Dubletts und des Ausfallens der mittleren Linie heranzieht (A. Kratzer, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1922, S. 107).

1) In dem Buch von F. Klein und A. Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels (Leipzig 1903) ist in Band III, Kap. VII, § 8, S. 598 der Einfluß der Elastizität des Kreiselmaterials auf die Bewegung im Hinblick auf die astronomischen Fragen der Planetendrehung diskutiert. Eine Untersuchung des Falls der Rotation eines Systems von Massenpunkten, welche durch sehr große Kräfte an stabile Gleichgewichtslagen gebunden sind, haben wir in der Literatur nicht gefunden.

das Resultat der Rechnung an für den Fall, daß die Molekel im Gleichgewichtszustand einen symmetrischen Kreisel darstellt. Die Anwendung auf spezielle Fälle, insbesondere auf dreiatomige Molekeln behalten wir späterer Mitteilung vor. Ebenso wird die Bearbeitung des Beobachtungsmaterials vom Standpunkte dieser Theorie wegen der äußersten Kompliziertheit der Verhältnisse noch längere Zeit in Anspruch nehmen, sofern überhaupt die bisher vorliegenden Messungen dazu ausreichen.

I. Abschnitt. Zweiatomige Molekeln.

§ 1. Näherungsformeln für kleine Schwingungen bei beliebiger Rotationsfrequenz.

Eine zweiatomige Molekel bestehe aus den beiden Atomen mit den Massen m_1, m_2 im jeweiligen Abstand r. Die potentielle Energie U sei eine Funktion lediglich von r:

$$U = U(r).$$

Es existiere für das ruhende System eine Gleichgewichtslage $r = r_0$; in dieser ist

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = U'(r_0) = 0. \tag{1}$$

Ein möglicher Bewegungszustand des Systems ist der, daß es um eine raumfeste, durch den Schwerpunkt S der Massen gehende, auf der Verbindungslinie der Massen (Kernachse) senkrechte Achse mit konstanter Winkelgeschwindigkeit $\dot\varphi_0$ und konstantem Kernabstand $\bar r$ rotiert. Dabei müssen Zentrifugalkraft und quasielastische Kraft miteinander im Gleichgewicht sein:

$$\mu \bar r \dot\varphi_0^2 = \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=\bar r} = \overline{U'}, \tag{2}$$

wo

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{3}$$

ist.

Diesen Bewegungszustand nehmen wir als Ausgang für ein Annäherungsverfahren zur Behandlung kleiner Schwingungen. Wir denken uns den Abstand $\bar r$ um die kleine Entfernung x vermehrt: $r = \bar r + x$, und entwickeln die kinetische und die potentielle Energie nach Potenzen von x. Die kinetische Energie ist:

$$T = \frac{\mu}{2}(\dot r^2 + r^2\dot\varphi^2) = \frac{\mu}{2}(\dot x^2 + (\bar r + x)^2\dot\varphi^2).$$

Wir führen das Gesamtimpulsmoment

$$p = \frac{\partial T}{\partial\dot\varphi} = \mu(\bar r + x)^2\dot\varphi = \mu\bar r^2\dot\varphi_0, \tag{4}$$

ein, das bei der Bewegung konstant bleibt, und den Schwingungsimpuls

$$p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot x} = \mu\dot x.$$

Dann wird

$$T = \frac{1}{2\mu}\left(p_x^2 + \frac{p^2}{(\bar r + x)^2}\right).$$

Wir nehmen an, daß $x << \bar r$ ist und entwickeln nach Potenzen von x:

$$T = \frac{1}{2\mu}\left\{p_x^2 + \frac{p^2}{\bar r^2}\left[1 - 2\frac{x}{\bar r} + 3\left(\frac{x}{\bar r}\right)^2 - 4\left(\frac{x}{\bar r}\right)^3 + \cdots\right]\right\}. \tag{5}$$

Ebenso entwickeln wir die potentielle Energie nach x:

$$U = U(\bar r + x) = \overline{U} + \overline{U'}x + \frac{1}{2!}\overline{U''}x^2 + \frac{1}{3!}\overline{U'''}x^3 + \cdots \tag{5a}$$

Nun bilden wir die Hamiltonsche Funktion $H = T + U$. Der Faktor von x in der Entwicklung von H verschwindet; denn es ist nach (2) und (4):

$$-\frac{p^2}{\mu\bar r^3} + \overline{U'} = -\mu\bar r\dot\varphi_0^2 + \overline{U'} = 0. \tag{6}$$

Also bleibt:

$$H = T + U = \left[\frac{p^2}{2\mu\bar r^2} + \overline{U}\right] + \frac{1}{2\mu}p_x^2 + \left[3\frac{p^2}{2\mu\bar r^4} + \frac{1}{2!}\overline{U''}\right]x^2 + \left[-4\frac{p^2}{2\mu\bar r^5} + \frac{1}{3!}\overline{U'''}\right]x^3 + \left[5\frac{p^2}{2\mu\bar r^6} + \frac{1}{4!}\overline{U^{(4)}}\right]x^4 + \cdots \tag{7}$$

Hier ist $\bar r$ als Funktion des gesamten Impulsmoments p aus der Gleichung (6) berechnet und eingesetzt zu denken. Dann ist $H(x, p_x)$ die Hamiltonsche Funktion eines linearen Oszillators mit nichtharmonischer Bindung. Die Theorie eines solchen ist bekannt[1]). Um die von Born und Brody angegebenen Formeln anzuwenden, bringen wir den Ausdruck für die Energie durch die Substitution

$$\sqrt{\mu}\,x = q, \quad \frac{1}{\sqrt{\mu}}p_x = p_q \tag{8}$$

auf die Normalform

$$H = W_0 + \tfrac{1}{2}(p_q^2 + \omega^2 q^2) + aq^3 + bq^4 + \cdots, \tag{9}$$

wobei

1) S. Boguslawski, diese Zeitschr. 15, 569, 1914; M. Born u. E. Brody, l. c.; die im Text angegebene Formel (11) ergibt sich aus den dort mitgeteilten durch Spezialisierung auf einen Freiheitsgrad.

$$\left.\begin{aligned} W_0 &= \frac{p^2}{2\mu\bar{r}^2} + \overline{U}, \\ \omega^2 = (2\pi\nu)^2 &= \frac{1}{\mu}\left[3\frac{p^2}{\mu\bar{r}^4} + \overline{U''}\right], \\ a &= \frac{1}{\mu^{3/2}}\left[-\frac{4p^2}{2\mu\bar{r}^5} + \frac{1}{3!}\overline{U'''}\right], \\ b &= \frac{1}{\mu^2}\left[5\frac{p^2}{2\mu\bar{r}^6} + \frac{1}{4!}\overline{U^{(4)}}\right]. \\ &- - - - - - - - - \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Alle diese Größen sind vermöge der Gl. (6) Funktionen von p. Nun liefert die Theorie des anharmonischen Oszillators für die Energiekonstanten $H = W$ den Ausdruck

$$W = W_0 + J_1\nu + \\ + \tfrac{1}{2}J_1^2\nu^2\left[-\frac{15a^2}{2\cdot(2\pi\nu)^6} + \frac{3b}{(2\pi\nu)^4}\right] + \cdots, \quad (11)$$

wo

$$J_1 = \oint p_q dq$$

das zum Freiheitsgrad q gehörige Wirkungsintegral ist. Führt man für das in den Größen (10) vorkommende p das Wirkungsintegral der Rotation $J = 2\pi p$ ein, so ist damit die Energie als Funktion der Quantenzahlen dargestellt, denn es ist

$$J = hn, \quad J_1 = hn_1. \quad (12)$$

§ 2. Näherungsformeln für kleine Rotationsfrequenzen.

Zur wirklichen Ausrechnung ist es noch nötig, die transzendente Gleichung (6) aufzulösen. Unter der Voraussetzung, daß

$$\frac{\bar{r} - r_0}{r_0} \ll 1$$

ist, führt eine Potenzentwicklung nach

$$\beta = \frac{p^2}{\mu} = \frac{J^2}{(2\pi)^2\mu} \quad (13)$$

zum Ziel. Wir setzen die Lösung der Gleichung (6) an in der Form:

$$\bar{r} = r_0 + r_1\beta + r_2\beta^2 + r_3\beta^3 + \cdots \quad (14)$$

Ist nun $\varphi(r)$ eine beliebige Funktion von r, so erhält man für $\varphi(\bar{r})$ folgende Entwicklung nach Potenzen von β:

$$\varphi(\bar{r}) = \varphi_0 + \varphi_0' r_1\beta + \\ + \tfrac{1}{2}[2\varphi_0' r_2 + \varphi_0'' r_1^2]\beta^2 + \cdots, \quad (15)$$

wo $\varphi_0, \varphi_0', \ldots$ die Werte der Funktion φ und ihrer Ableitungen für $r = r_0$ sind. Schreiben wir nun die Gleichung (6)

$$\beta = \bar{r}^3 U'(\bar{r}),$$

und entwickeln die rechte Seite nach dem Schema (15), so erhält man durch Koeffizientenvergleichung unter Berücksichtigung von (1):

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{r_0^3 U_0''}, \\ r_2 &= -\frac{3}{r_0^7 U_0''^2}\left(1 + \frac{r_0}{6}\frac{U_0'''}{U_0''}\right), \\ &- - - - - - - - - \end{aligned}$$

In den Formeln (10) kommen nun die Werte von U und seinen Ableitungen (außer U') für $r = \bar{r}$ vor. Entwickeln wir diese ebenfalls nach dem Schema (15), so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \overline{U} &= U_0 + \frac{1}{2r_0^6 U_0''}\beta^2 + \cdots \\ \overline{U''} &= U_0'' + \frac{U_0'''}{r_0^3 U_0''}\beta + \cdots \\ \overline{U'''} &= U_0''' + \cdots \\ \overline{U^{(4)}} &= U_0^{(4)} + \cdots \\ &- - - - - - \end{aligned}$$

Dabei sind soviele Glieder der Entwicklung hingeschrieben, daß die Genauigkeit im Schlußresultat so weit geht, als es die zurzeit vorhandene Genauigkeit der Beobachtungen erfordert.

Daraus berechnet man nach (10):

$$\begin{aligned} W_0 &= U_0 + \frac{1}{2r_0^2}\beta - \frac{1}{2r_0^6 U_0''}\beta^3 + \cdots, \\ \nu &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{U_0''}{\mu}}\left[1 + \frac{1}{2U_0''}\left(\frac{3}{r_0^4} + \frac{U_0'''}{r_0^3 U_0''}\right)\beta + \cdots\right], \\ a^2 &= \frac{1}{\mu^3}\left[\frac{U_0'''^2}{36} + \cdots\right], \\ b &= \frac{1}{\mu^2}\left[\frac{U_0^{(4)}}{24} + \cdots\right]. \end{aligned}$$

Substituiert man diese Ausdrücke in (11) und führt nach (12) und (13) statt J und β die Quantenzahlen n, n_1 ein, so erhält man die Energie als Funktion der Rotationsquantenzahl n und der Schwingungsquantenzahl n_1:

$$\left.\begin{aligned} W = U_0 &+ \frac{n^2h^2}{2\cdot(2\pi)^2\mu r_0^2} - \frac{n^4h^4}{2\cdot(2\pi)^4\mu^2 r_0^6 U_0''} \\ &+ \frac{n_1 h}{2\pi}\sqrt{\frac{U_0''}{\mu}}\left[1 + \frac{n^2h^2}{2\cdot(2\pi)^2\mu r_0^4 U_0''}\left(3 + r_0\frac{U_0'''}{U_0''}\right)\right] \\ &- \frac{n_1^2h^2}{48\cdot(2\pi)^2\mu}\left[5\left(\frac{U_0'''}{U_0''}\right)^2 - 3\frac{U_0^{(4)}}{U_0''}\right] + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Durch Berücksichtigung höherer Potenzen sowohl von n als von n_1 läßt sich die Näherung beliebig weiter treiben, als es hier ausgeführt ist.

Setzt man mit Kratzer für das Potential eine Funktion der Form

$$U = -\frac{e^2}{r}\left(1 + \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2} + \cdots\right)$$

ein, so ergeben sich aus (16) für die Koeffizienten der Energie die von Kratzer angegebenen Ausdrücke. Die aus den Beobachtungen abgeleiteten und von Kratzer angegebenen Werte für die Koeffizienten der Energie ermöglichen eine Bestimmung der Ableitungen des Potentials nach der Entfernung, genommen an der Stelle des Gleichgewichts. Der Übersichtlichkeit halber sei hier hingeschrieben, wie sich die Koeffizienten der Energie (in Kratzerscher Bezeichnungsweise[1])) durch diese Ableitungen des Potentials ausdrücken:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{U_0''}{\mu}},$$

$$x = \frac{h}{48\pi\sqrt{\mu}\,U_0''^{3/2}}\left(5\frac{U_0'''^2}{U_0''} - 3U_0^{(4)}\right),$$

$$a_{n_1} = -n_1 \cdot \frac{h^2}{16\pi^3\mu^{3/2}r_0^4\sqrt{U_0''}}\left(3 + r_0\frac{U_0'''}{U_0''}\right) + \cdots,$$

$$u = \frac{h}{2\pi r_0^2\sqrt{\mu U_0''}};$$

außerdem führt Kratzer das Trägheitsmoment $J_0 = \mu r_0^2$ ein, welches die Molekel im Gleichgewichtszustand besitzt.

In analoger Weise, wie dies hier für die zweiatomigen Molekeln geschehen ist, läßt sich die hier benutzte Methode für die Behandlung der Wechselwirkung von Schwingungen und Rotation auf solche dreiatomigen Molekeln anwenden, bei denen im Gleichgewichtszustande die drei Atome auf einer Geraden liegen, da bei diesen ebenfalls die Rotationsachse im Raume festliegt. Bei solchen Molekeln jedoch, bei denen die Atome nicht auf einer Geraden liegen, ist dies nicht der Fall und die dadurch bedingte viel kompliziertere Wechselwirkung läßt sich dann nicht mehr in dieser einfachen Weise behandeln. Hier führt jedoch eine andere Methode zum Ziel, die wir in dem nun folgenden zweiten Teil dieser Arbeit entwickeln wollen.

II. Abschnitt. Mehratomige Molekeln.

§ 1. Energie eines rotierenden Oszillatorensystems.

Es sei Σ' (x', y', z') ein im Raume festes Koordinatensystem, Σ (x, y, z) ein Koordinatensystem, dessen Ursprung mit dem von Σ' zusammenfällt, das sich aber beliebig im Raume dreht.

1) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 3, 297, Formeln (12) u. (13a), 1922.

Die kinetische Energie eines Systems von n Massenpunkten mit den Massen

$$m_1 \cdots m_k, \cdots m_n$$

und den Koordinaten

$$x_1', y_1', z_1', \cdots x_k', y_k', z_k', \cdots x_n', y_n' z_n'$$

ist:

$$T = \tfrac{1}{2}\sum_k m_k(\dot{x}_k'^2 + \dot{y}_k'^2 + \dot{z}_k'^2).$$

Seien $\mathfrak{d}_x$, $\mathfrak{d}_y$, $\mathfrak{d}_z$ die Komponenten der momentanen Drehungsgeschwindigkeit von Σ gegen Σ' in bezug auf die Achsen des gedrehten Koordinatensystems Σ (welche sich in bekannter Weise durch die Richtungskosinusse ausdrücken[1]), so lautet in den Koordinaten x_k, y_k, z_k des gedrehten Systems der Ausdruck für die kinetische Energie:

$$T = T_0 + \tfrac{1}{2}(A\mathfrak{d}_x^2 + B\mathfrak{d}_y^2 + C\mathfrak{d}_z^2) - (E\mathfrak{d}_y\mathfrak{d}_z + F\mathfrak{d}_z\mathfrak{d}_x + G\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_y) + L\mathfrak{d}_x + M\mathfrak{d}_y + N\mathfrak{d}_y, \tag{17}$$

wobei

$$T_0 = \sum_k m_k(\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2) \tag{17a}$$

die kinetische Energie bezüglich des bewegten Systems Σ,

$$A = \sum_k m_k(y_k^2 + z_k^2),\quad B = \cdots,\quad C = \cdots \tag{17b}$$

die momentanen Trägheitsmomente,

$$E = \sum_k m_k y_k z_k,\quad F = \cdots,\quad G = \cdots \tag{17c}$$

die momentanen Deviationsmomente, und

$$L = \sum_k m_k(y_k\dot{z}_k - z_k\dot{y}_k),\quad M = \cdots,\quad N = \cdots \tag{17d}$$

die momentanen Drehmomente der Trägheitskräfte im bewegten System Σ sind.

Die potentielle Energie sei nur abhängig von den relativen Lagen der Massenpunkte, zwischen denen wir Zentralkräfte[2]) als wirkend annehmen. Das Potential der Zentralkraft zwischen dem $i$ten und dem $k$ten Massenpunkt im Abstande r_{ik} bezeichnen wir mit φ_{ik}. Die Zentralkräfte seien ferner so beschaffen, daß für das System eine Gleichgewichtslage existiert, welche durch die Koordinaten

$$x_k^0,\ y_k^0,\ z_k^0 \qquad (k = 1, \cdots n)$$

der Massenpunkte charakterisiert ist. Der Abstand zweier Massenpunkte in der Gleichgewichtslage ist also:

1) Siehe z. B. Weber und Gans, Repertorium der Physik I, 1, S. 45. Leipzig und Berlin 1915.

2) Ob diese Annahme zutrifft, lassen wir hier, wo es uns wesentlich darauf ankommt, an einem konkreten Falle die Anwendung der Born-Paulischen Störungsquantelung darzutun, unerörtert. Man kann ohne jede Schwierigkeit den Fall beliebiger konservativer Kräfte behandeln.

$$r_{ik}^0 = \sqrt{(x_i^0 - x_k^0)^2 + (y_i^0 - y_k^0)^2 + (z_i^0 - z_k^0)^2}.$$

Diesen Gleichgewichtslagen benachbarte Lagen bezeichnen wir mit

$$x_k = x_k^0 + \mathfrak{u}_{kx}, \quad y_k = y_k^0 + \mathfrak{u}_{ky}, \quad z_k = z_k^0 + \mathfrak{u}_{kz}; \tag{18}$$

hierbei bedeuten also $\mathfrak{u}_{kx}$, $\mathfrak{u}_{ky}$, $\mathfrak{u}_{kz}$ die Komponenten der Verrückungen $\mathfrak{u}_k$ der Massenpunkte aus ihren Gleichgewichtslagen.

Wir entwickeln nun die potentielle Energie für die den Gleichgewichtslagen benachbarten Lagen nach Potenzen der Verrückungskomponenten. Dazu führen wir zunächst die relativen Gleichgewichtskoordinaten

$$\left.\begin{array}{l} x_{ik}^0 = x_i^0 - x_k^0, \quad y_{ik}^0 = y_i^0 - y_k^0, \\ z_{ik}^0 = z_i^0 - z_k^0 \quad (i, k = 1, \cdots n;\ k \neq i), \end{array}\right\} \tag{18a}$$

und die relativen Verrückungskomponenten

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{u}_{ikx} = \mathfrak{u}_{ix} - \mathfrak{u}_{kx}, \quad \mathfrak{u}_{iky} = \mathfrak{u}_{iy} - \mathfrak{u}_{ky}, \\ \mathfrak{u}_{ikz} = \mathfrak{u}_{iz} - \mathfrak{u}_{kz} \quad (i, k = 1, \cdots n;\ k \neq i) \end{array}\right\} \tag{18b}$$

ein. In diesen wird die potentielle Energie zwischen dem i ten und dem k ten Massenpunkt[1]):

$$\left.\begin{array}{l} \varphi_{ik}(r_{ik}) = \varphi_{ik}(r_{ik}^0) + \sum\limits_x (\varphi_{ik})_x \mathfrak{u}_{ikx} \\ \quad + \frac{1}{2} \sum\limits_{x,y} (\varphi_{ik})_{xy} \mathfrak{u}_{ikx} \mathfrak{u}_{iky} \\ \quad + \frac{1}{6} \sum\limits_{x,y,z} (\varphi_{ik})_{xyz} \mathfrak{u}_{ikx} \mathfrak{u}_{iky} \mathfrak{u}_{ikz} + \cdots \end{array}\right\} \tag{19}$$

Dabei ist gesetzt:

$$(\varphi_{ik})_x = x_{ik}^0 P_{ik}, \tag{19a}$$

$$(\varphi_{ik})_{xy} = \delta_{xy} P_{ik} + x_{ik}^0 y_{ik}^0 Q_{ik}, \tag{19b}$$

$$\left.\begin{array}{l} (\varphi_{ik})_{xyz} = (x_{ik}^0 \delta_{yz} + y_{ik}^0 \delta_{zx} + z_{ik}^0 \delta_{xy}) Q_{ik} \\ \quad + x_{ik}^0 y_{ik}^0 z_{ik}^0 R_{ik}, \end{array}\right\} \tag{19c}$$

— — — — — — — — — — — — —

wobei

$$\delta_{xy} = \begin{cases} 1 & \text{für } x = y \\ 0 & \text{für } x \neq y \end{cases}$$

und

$$P_{ik} = \left(\frac{1}{r_{ik}} \frac{d\varphi_{ik}}{dr_{ik}}\right)_{r_{ik} = r_{ik}^0},$$

$$Q_{ik} = \left[\frac{1}{r_{ik}} \frac{d}{dr_{ik}} \left(\frac{1}{r_{ik}} \frac{d\varphi_{ik}}{dr_{ik}}\right)\right]_{r_{ik} = r_{ik}^0},$$

$$R_{ik} = \left\{\frac{1}{r_{ik}} \frac{d}{dr_{ik}} \left[\frac{1}{r_{ik}} \frac{d}{dr_{ik}} \left(\frac{1}{r_{ik}} \frac{d\varphi_{ik}}{dr_{ik}}\right)\right]\right\}_{r_{ik} = r_{ik}^0}.$$

— — — — — — — — — — — — —

Die gesamte potentielle Energie erhält man durch Summation über alle Massenpunkte zu:

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + U_3 + U_4 + \cdots \tag{20}$$

mit

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \varphi_{ik}(r_{ik}^0), \tag{20'}$$

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \sum_x (\varphi_{ik})_x \mathfrak{u}_{ikx}, \tag{20''}$$

$$U_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,k} \sum_{x,y} (\varphi_{ik})_{xy} \mathfrak{u}_{ikx} \mathfrak{u}_{iky}, \tag{20a}$$

$$U_3 = \frac{1}{12} \sum_{i,k} \sum_{x,y,z} (\varphi_{ik})_{xyz} \mathfrak{u}_{ikx} \mathfrak{u}_{iky} \mathfrak{u}_{ikz}. \tag{20b}$$

— — — — — — — — — —

Hierin führen wir nun statt der relativen Verrückungskomponenten $\mathfrak{u}_{ikx}, \cdots$ gemäß (18b) die Verrückungskomponenten $\mathfrak{u}_{ix}$, $\mathfrak{u}_{kx}, \cdots$ selbst ein. Dann läßt sich zunächst U_1 schreiben in der Form:

$$U_1 = \sum_{i,k} \sum_x (\varphi_{ik})_x \mathfrak{u}_{ix},$$

wie man erkennt, wenn man beachtet, daß $(\varphi_{ik})_x$ bei Vertauschung der Indizes i, k sein Vorzeichen umkehrt. Nun soll das System für $r_{ik} = r_{ik}^0$ im Gleichgewicht sein. Also muß gelten:

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial \mathfrak{u}_{ix}}\right)_{r_{ik} = r_{ik}^0} = 0,$$

und daraus folgen als Gleichgewichtsbedingungen die Relationen:

$$\sum_k (\varphi_{ik})_x = \sum_k P_{ik} x_{ik}^0 = 0 \quad (i = 1, \cdots n;\ x, y, z). \tag{21}$$

U_1 verschwindet also. Weiter lassen sich U_2, U_3, U_4 unter Einführung der Verrückungskomponenten selbst in der Form schreiben:

$$U_2 = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} \sum_{y\,z} (\varphi_{ik})_{xy} \mathfrak{u}_{ix} \mathfrak{u}_{ky}, \tag{22a}$$

$$U_3 = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} \sum_{x,y,z} (\varphi_{ik})_{xyz} \mathfrak{u}_{ix} \mathfrak{u}_{iy} \mathfrak{u}_{kz}, \tag{22b}$$

$$U_4 = \cdots$$

wobei rechts jetzt auch über $k = i$ zu summieren ist, indem wir die Größen $(\varphi_{ii})_{xy}$, $(\varphi_{ii})_{xyz}$ definieren durch:

$$\left.\begin{array}{ll} \sum\limits_k (\varphi_{ik})_{xy} = 0 & (23a) \\ \sum\limits_k (\varphi_{ik})_{xyz} = 0 & (23b) \end{array}\right\} \quad i = (1, \cdots n).$$

Man erkennt die Identität der Ausdrücke (22a) und (20a), sowie (22b) und (20b), wenn man bedenkt, daß $(\varphi_{ik})_{xy}$ bei Vertauschung der Indizes i und k sein Vorzeichen behält, $(\varphi_{ik})_{xyz}$ jedoch sein Vorzeichen umkehrt, während sowohl $(\varphi_{ik})_{xy}$ als $(\varphi_{ik})_{xyz}$ bei einer Vertauschung der Indizes x, y, z ihre Werte beibehalten. Wir haben also

$$U = U_0 + U_2 + U_3 + U_4 + \cdots, \tag{24}$$

wobei für U_0, U_2, U_3, U_4 die Werte (20') bzw. (22a) bzw. (22b) einzusetzen sind.

§ 2. Eigenschwingungen und Normalkoordinaten.

Wir betrachten nun zunächst U_2, d. h. das in den $\mathfrak{u}_{ix} \cdots$ quadratische Glied der potentiellen Energie. U_2 ist wegen der Stabilität des Gleichgewichts eine nicht negative quadratische Form der Verrückungskomponenten. Es sollen nun zunächst die quadratischen Glieder $T_0 + U_2$ der Energie auf Hauptachsen transformiert werden.

1) Über die Benutzung der Buchstaben x, y, z als Summationsindex siehe M. Born, Zeitschr. f. Phys. 7, 220, 1921.

Dazu muß man die Schwingungsgleichungen

$$m_i \ddot{\mathfrak{u}}_{ix} = \sum_k \sum_y (\varphi_{ik})_{xy} \mathfrak{u}_{ky} \qquad (25)$$

durch einen Ansatz

$$\mathfrak{u}_{ix} \text{ proportional } e^{i\omega t}$$

lösen. Man erhält dann die linearen Gleichungen:

$$\omega^2 m_i \mathfrak{u}_{ix} + \sum_k \sum_y (\varphi_{ik})_{ky} \mathfrak{u}_{ky} = 0. \qquad (26)$$

Ihre Determinante $3n$ten Grades gleich Null gesetzt, liefert $3n$ Wurzeln

$$\omega_j^2 \ (j = 1, \cdots 3n).$$

Von diesen verschwinden 6 (wir wollen die ω_j so numerieren, daß dies die 6 letzten werden); denn für eine Translation

$$\mathfrak{u}_{ix} = \mathfrak{u}_x$$

sind die Gleichungen (26) wegen (23a) für $\omega = 0$ erfüllt. Und ebenso erhält man für eine infinitesimale Rotation (Vektorwinkelgeschwindigkeit $\mathfrak{w}$)

$$\mathfrak{u}_{ix} = y_i^0 \mathfrak{w}_z - z_i^0 \mathfrak{w}_y$$

aus den Gleichungen (26) die Bedingungen:

$$\sum_k \{ (\varphi_{ik})_{xy} z_k^0 - (\varphi_{ik})_{xz} y_k^0 \} = 0,$$

welche auf Grund von (19b) erfüllt sind. Translation und Rotation zusammen sind sechs linear unabhängige Lösungen, zu welchen je eine Frequenz $\omega = 0$ gehört.

Wir schreiben nun jede Frequenz so oft als ihre Vielfachheit beträgt: $\omega_1 \cdots \omega_{3n}$. Dann läßt sich zu jeder Frequenz ω_j eine Lösung $\mathfrak{u}_k = \mathfrak{a}_{kj}$ so zuordnen, daß das System dieser Größen $\mathfrak{a}_{kj}$ folgenden Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen genügt:

$$\sum_k m_k \mathfrak{a}_{kj} \mathfrak{a}_{kj'} = \delta_{jj'} \quad \left(\delta_{jj'} = \begin{cases} 0 & \text{für } j \neq j' \\ 1 & \text{für } j = j' \end{cases} \right). \qquad (27)$$

Wir legen nun das Koordinatensystem Σ so, daß der Nullpunkt in den Schwerpunkt und die Koordinatenachsen in die Hauptträgheitsachsen des Systems im Gleichgewicht fallen, so daß also:

$$\sum_k m_k x_k^0 = 0, \cdots, \cdots \qquad (28a)$$

$$\sum_k m_k y_k^0 z_k^0 = 0, \cdots, \cdots \qquad (28b)$$

Dann sind die zu den letzten sechs Eigenfrequenzen (Nullfrequenzen) gehörigen Lösungen der Translation und Rotation:

$$\omega_{3n-5} = 0; \quad \mathfrak{a}_{k,(3n-5)} = \frac{1}{\sqrt{m}} \mathfrak{i}_1,$$

$$\omega_{3n-4} = 0; \quad \mathfrak{a}_{k,(3n-4)} = \frac{1}{\sqrt{m}} \mathfrak{i}_2,$$

$$\omega_{3n-3} = 0; \quad \mathfrak{a}_{k,(3n-3)} = \frac{1}{\sqrt{m}} \mathfrak{i}_3,$$

$$\omega_{3n-2} = 0; \quad \mathfrak{a}_{k,(3n-2)} = \frac{1}{\sqrt{A^{(0)}}} [\mathfrak{r}_k^0, \mathfrak{i}_1],$$

$$\omega_{3n-1} = 0; \quad \mathfrak{a}_{k,(3n-1)} = \frac{1}{\sqrt{B^{(0)}}} [\mathfrak{r}_k^0, \mathfrak{i}_2],$$

$$\omega_{3n} = 0; \quad \mathfrak{a}_{k,3n} = \frac{1}{\sqrt{C^{(0)}}} [\mathfrak{r}_k^0, \mathfrak{i}_3],$$

wo

$$m = \sum_k m_k$$

die Gesamtmasse ist,

$$A^{(0)} = \sum_k m_k (y_k^{0\,2} + z_k^{0\,2}), \quad B^{(0)} = \cdots, \quad C^{(0)} = \cdots \qquad (29)$$

die Hauptträgheitsmomente in der Gleichgewichtslage und $\mathfrak{i}_1, \mathfrak{i}_2, \mathfrak{i}_3$ die Einheitsvektoren in Richtung der Koordinatenachsen bedeuten.

Wir nennen die zu den Nullfrequenzen gehörigen Lösungen uneigentliche, die übrigen eigentliche Eigenschwingungen; die Anzahl der letzteren ist $n' = 3n - 6$. Trennt man von den Normierungsbedingungen (27) diejenigen ab, welche auf Translation und Rotation Bezug haben, so erhält man für die eigentlichen Eigenschwingungen $\mathfrak{a}_{kj}$ $(j = 1, \cdots n')$ folgende Bedingungen:

$$\sum_k m_k \mathfrak{a}_{kj} = 0, \qquad (30a)$$

$$\sum_k m_k [\mathfrak{a}_{kj}, \mathfrak{r}_k^0] = 0, \qquad (30b)$$

$$\sum_k m_k \mathfrak{a}_{kj} \mathfrak{a}_{kj'} = \delta_{jj'}. \qquad (30c)$$

Wir führen jetzt die Normalkoordinaten q_j ein vermöge der Transformation:

$$\mathfrak{u}_k = \sum_j \mathfrak{a}_{kj} q_j \quad \text{oder} \quad q_j = \sum_k m_k \mathfrak{a}_{kj} \mathfrak{u}_k. \qquad (31)$$

Dabei bedeuten die letzten 6 der q_j,

$$q_{3n-5}, \cdots, q_{3n}$$

die Translation und Rotation des ganzen Systems als starres Gebilde. Diese setzen wir jetzt gleich Null, wir betrachten also nur solche Bewegungen, welche eigentliche kleine Schwingungen gegen das zugrunde gelegte Koordinatensystem sind. Translation und Rotation werden als endliche Bewegungen in besonderer Weise dadurch beschrieben, daß das Koordinatensystem x, y, z selbst als im Raume beweglich aufgefaßt wird. Im Folgenden läuft also der Index j stets von 1 bis $n' = 3n - 6$.

Durch die Transformation (31) transformiert sich die kinetische Energie T_0 der Schwingung und U_2 auf eine Summe von Quadraten. Ferner kann man auch $U_3, U_4, \cdots$ auf die q_j transformieren; man erhält:

$$T_0 = \tfrac{1}{2}\sum_j \dot{q}_j^2 = \tfrac{1}{2}\sum_j p_j^2 \quad \left(p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \dot{q}_j\right), \tag{32}$$

$$U_2 = \tfrac{1}{2}\sum_j \omega_j^2 q_j^2, \tag{33}$$

$$U_3 = \sum_j a_j q_j^3 + \sum_{i,j} a_{ij} q_i^2 q_j + \sum_{i,j,h} a_{ijh} q_i q_j q_h, \quad (i \neq j \neq h), \tag{34}$$

— — — — — — — — — — — — — — — — —

wobei

$$a_j = -\tfrac{1}{2}\sum_{l,k}\sum_{x,y,z} (\varphi_{lk})_{xyz}\, \mathfrak{a}_{ljx}\, \mathfrak{a}_{ljy}\, \mathfrak{a}_{kjz}, \tag{34a}$$

$$a_{ij} = -\tfrac{1}{2}\sum_{l,k}\sum_{x,y,z} (\varphi_{lk})_{xyz} \left\{\mathfrak{a}_{lix}\, \mathfrak{a}_{liy}\, \mathfrak{a}_{kjz} + 2\,\mathfrak{a}_{lix}\, \mathfrak{a}_{ljy}\, \mathfrak{a}_{kiz}\right\}, \quad (i \neq j), \tag{34b}$$

$$a_{ijh} = -\tfrac{1}{2}\sum_{l,k}\sum_{x,y,z} (\varphi_{lk})_{xyz} \left\{\mathfrak{a}_{lix}\, \mathfrak{a}_{ljy}\, \mathfrak{a}_{khz} + \mathfrak{a}_{lix}\, \mathfrak{a}_{lhy}\, \mathfrak{a}_{kjz} + \mathfrak{a}_{ljx}\, \mathfrak{a}_{lhy}\, \mathfrak{a}_{kiz}\right\}, \quad (i \neq j \neq h). \tag{34c}$$

Ebenso erhält man für U_4 ein Polynom vierten Grades in den q_j, dessen Koeffizienten sich durch die vierten Ableitungen von φ_{lk} und die $\mathfrak{a}_{lk}$ ausdrücken.

Jetzt denken wir uns das System Σ um den Schwerpunkt mit der Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{d}$ gedreht und führen in den Energieausdruck (17) die Normalkoordinaten nach (31) ein. Dann wird:

$$\left.\begin{aligned} H = T + U = T_0 + \tfrac{1}{2}(A\mathfrak{d}_x^2 + B\mathfrak{d}_y^2 + C\mathfrak{d}_z^2) - (E\mathfrak{d}_y\mathfrak{d}_z + F\mathfrak{d}_z\mathfrak{d}_x + G\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_y) \\ + L\mathfrak{d}_x + M\mathfrak{d}_y + N\mathfrak{d}_z + U_0 + U_2 + U_3 + U_4 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Außer den schon angegebenen Ausdrücken (32) bis (34) für T_0, U_0, $U_2 \cdots$ hat man hierin einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} &A = A^{(0)} + A^{(1)} + A^{(2)}, \quad B = \cdots, \quad C = \cdots, \\ &\text{wo} \\ &\quad A^{(0)} = \sum_k m_k (y_k^{0\,2} + z_k^{0\,2}) \ \text{(siehe (29))}, \\ &\quad A^{(1)} = \sum_j A_j q_j \ \text{mit}\ A_j = 2\sum_k m_k (y_k^0\, \mathfrak{a}_{kjy} + z_k^0\, \mathfrak{a}_{kjz}), \\ &\quad A^{(2)} = \sum_{jj'} A_{jj'} q_j q_{j'} \ \text{mit}\ A_{jj'} = \sum_k m_k (\mathfrak{a}_{kjy}\, \mathfrak{a}_{kj'y} + \mathfrak{a}_{kjz}\, \mathfrak{a}_{kj'z}); \end{aligned}\right\} \tag{35a}$$

$$\left.\begin{aligned} &E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}, \quad F = \cdots, \quad G = \cdots, \\ &\text{wo} \\ &\quad E^{(0)} = 0 \ \text{(weil die Deviationsmomente für die Gleichgewichtslage verschwinden (siehe (28b))}, \\ &\quad E^{(1)} = \sum_j E_j q_j \ \text{mit}\ E_j = \sum_k m_k (y_k^0\, \mathfrak{a}_{kjz} + z_k^0\, \mathfrak{a}_{kjy}), \\ &\quad E^{(2)} = \sum_{jj'} E_{jj'} q_j q_{j'} \ \text{mit}\ E_{jj'} = \sum_k m_k\, \mathfrak{a}_{kjy}\, \mathfrak{a}_{kjz}; \end{aligned}\right\} \tag{35b}$$

$$\left.\begin{aligned} &L = L^{(0)} + L^{(1)} + L^{(2)}, \quad M = \cdots, \quad N = \cdots, \\ &\text{wo} \\ &\quad L^{(0)} = 0, \\ &\quad L^{(1)} = 0 \ \text{(nach (30b))}, \\ &\quad L^{(2)} = \sum_{jj'} L_{jj'} q_j \dot{q}_{j'} \ \text{mit}\ L_{jj'} = \sum_k m_k (\mathfrak{a}_{kjy}\, \mathfrak{a}_{kj'z} - \mathfrak{a}_{kjz}\, \mathfrak{a}_{kj'y}), \quad L_{jj} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{35c}$$

§ 3. Anwendung der Störungsrechnung.

Wir fassen nun als unabhängige Koordinaten des Systems die $3n - 6 = n'$ Schwingungskoordinaten q_j, ferner die drei Koordinaten des Schwerpunktes (die für die zu quantelnde Energie nicht in Betracht kommen) und die drei Eulerschen Winkel auf, welche die Lage des Systems Σ gegen das System Σ' bestimmen, und deren Ableitungen nach der Zeit in bekannter Weise mit den Komponenten des Vektors $\mathfrak{d}$ zusammenhängen.

Die Koppelung zwischen Schwingungs- und Rotationsbewegung beruht einmal auf den Größen L, M, N und zweitens auf der Abhängigkeit der Trägheitsmomente und Deviationsmomente von den Schwingungskoordinaten q_j. Um die Größenordnung dieser Abhängigkeiten hervortreten zu lassen, führen wir einen Parameter λ ein, indem wir statt (35a), (35b), (35c) setzen:

$$A = A^{(0)} + \lambda A^{(1)} + \lambda^2 A^{(2)}, \ldots, \ldots; \tag{36a}$$

$$E = \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)}, \ldots, \ldots; \tag{36b}$$

$$L = \lambda^2 L^{(2)}, \ldots, \ldots \tag{36c}$$

Um zugleich zum Ausdruck zu bringen, daß

die Glieder von höherer als zweiter Ordnung in der potentiellen Energie erst bei starken Amplituden merklich werden, schreiben wir[1])

$$U = U_0 + U_2 + \lambda U_3 + \lambda^2 U_4 + \dots \quad (37)$$

Sodann bekommen wir für die gesamte Energie:

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \lambda^3 H_3 + \dots \quad (38)$$

mit

$$H_0 = U_0 + \tfrac{1}{2}\sum_k (p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) + \tfrac{1}{2}(A^{(0)}\mathfrak{d}_x^2 + B^{(0)}\mathfrak{d}_y^2 + C^{(0)}\mathfrak{d}_z^2), \quad (38a)$$

$$H_1 = U_3 + \tfrac{1}{2}(A^{(1)}\mathfrak{d}_x^2 + B^{(1)}\mathfrak{d}_y^2 + C^{(1)}\mathfrak{d}_z^2) - (E^{(1)}\mathfrak{d}_y\mathfrak{d}_z + F^{(1)}\mathfrak{d}_z\mathfrak{d}_x + G^{(1)}\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_y), \quad (38b)$$

$$H_2 = U_4 + \tfrac{1}{2}(A^{(2)}\mathfrak{d}_x^2 + B^{(2)}\mathfrak{d}_y^2 + C^{(2)}\mathfrak{d}_z^2) - (E^{(2)}\mathfrak{d}_y\mathfrak{d}_z + F^{(2)}\mathfrak{d}_z\mathfrak{d}_x + G^{(2)}\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_y) + L^{(2)}\mathfrak{d}_x + M^{(2)}\mathfrak{d}_y + N^{(2)}\mathfrak{d}_z, \quad (38c)$$

$$H_3 = U_5,$$

. . . . . .

Die Energiefunktion H_0 zerfällt additiv in einen Schwingungsanteil und einen Rotationsanteil mit konstanten Trägheitsmomenten, läßt sich also vollständig behandeln. Man kann Winkel- und Wirkungsvariable

w', w, J, J' für die Rotation,

$w_1, \dots, w_{n'}$; $J_1, \dots, J_{n'}$ für die Schwingungen

einführen. Dann wird:

$$H_0 = U_0 + H_0^{(R)}(J, J') + H_0^{(S)}(J_1, \dots, J_{n'}). \quad (39)$$

Damit ist das Problem genau auf dasjenige Schema zurückgeführt, welches in der zitierten Arbeit von Born und Pauli entwickelt ist. Man kann daher die Energiekonstante

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots \quad (40)$$

durch bloße Mittelwertsbildung über die Winkelvariabeln finden. Eine rechnerische Schwierigkeit besteht nur darin, daß der Ausdruck für die Rotationsenergie eines asymmetrischen Kreisels in den Wirkungsvariabeln sehr verwickelt ist; man kann ihn nur implizite durch ein elliptisches Integral darstellen[2]). Einfach wird diese Abhängigkeit nur, wenn das im Gleichgewicht befindliche System einen symmetrischen Kreisel darstellt.

§ 4. Beispiel: Symmetrischer Kreisel.

Zur Veranschaulichung soll nunmehr dieser Fall hier kurz skizziert werden. Die Energie setzt sich in nullter Näherung additiv zusammen aus der Schwingungsenergie H_0^S und der Rotationsenergie H_0^R. Dabei drückt sich H_0^S durch die Wirkungsvariabeln J_j in der Form aus:

$$H_0^S = \sum_j \nu_j J_j; \quad (41)$$

der Übergang von den gewöhnlichen Koordinaten q_j und Impulsen p_j zu den Winkelvariabeln w_j und den Wirkungsvariabeln J_j wird durch die Transformation

$$\left.\begin{aligned} q_j &= \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{J_j}{2\nu_j}}\cos 2\pi w_j, \\ p_j &= -\sqrt{2 J_j \nu_j}\sin 2\pi w_j \end{aligned}\right\} \quad (42)$$

dargestellt[1]).

Seien die Trägheitsmomente $A^{(0)}$ und $B^{(0)}$ einander gleich, so ist nach Schwarzschild[2]) ferner die Rotationsenergie H_0^R des symmetrischen Kreisels:

$$H_0^R = \frac{1}{8\pi^2}\left\{\frac{J^2}{A^{(0)}} + J'^2\left(\frac{1}{C^{(0)}} - \frac{1}{A^{(0)}}\right)\right\}. \quad (43)$$

Hierin ist $\frac{J}{2\pi}$ das gesamte Impulsmoment und $\frac{J'}{2\pi}$ seine Komponente in Richtung der Figurenachse. Der Vektor $\mathfrak{d}$ beschreibt um die Figurenachse einen Kreiskegel. Machen wir die Figurenachse zur z-Achse, so ist:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{d}_x &= \frac{1}{2\pi A^{(0)}}\sqrt{J^2 - J'^2}\cos 2\pi w', \\ \mathfrak{d}_y &= \frac{1}{2\pi A^{(0)}}\sqrt{J^2 - J'^2}\sin 2\pi w', \\ \mathfrak{d}_z &= \frac{J'}{2\pi C^{(0)}}; \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

dabei bestimmt die Winkelvariable w' die Drehung um die z-Achse, die andere Winkelvariable w kommt nicht vor.

Zur Durchführung der Rechnung hat man mit Hilfe dieser Transformationen (42) und (44) $H_1, H_2, \dots$ durch die Wirkungs- und Winkelvariabeln J_j, w_j, J, J', w, w' auszudrücken. Dann wird jede dieser Funktionen eine endliche trigonometrische Reihe in den Winkelvariabeln. Neben

1) Will man nicht von vornherein die Annahme machen, daß die Glieder mit $A^{(1)}, E^{(1)}, \dots$ einerseits, U_3 andererseits (und ebenso $A^{(2)}, E^{(2)}, L^{(2)}$; U_4) von gleicher Größenordnung sind, so muß man zwei Parameter λ, μ einführen und nacheinander auf die Entwicklungen nach λ und μ dasselbe Verfahren anwenden.

2) F. Reiche, diese Zeitschr. **19**, 394, 1918; P. S. Epstein, diese Zeitschr. **20**, 289, 1919.

1) Vgl. M. Born u. E. Brody, Zeitschr. f. Phys. **6**, 140, 1921; die dort benutzten Größen x_j, y_j, ω_j hängen mit den hier benutzten J_j, w_j, ν_j zusammen durch die Gleichungen:

$$x_j = \frac{J_j}{2\pi}, \quad y_j = 2\pi w_j, \quad \omega_j = 2\pi\nu_j.$$

2) Schwarzschild, Berl. Ber. 1916, 548 (III, § 10).

$$H_0 = U_0 + \sum_j \nu_j J_j + \frac{1}{8\pi^2}\left\{\frac{J^2}{A^{(0)}} + J'^2\left(\frac{1}{C^{(0)}} - \frac{1}{A^{(0)}}\right)\right\} \quad (45)$$

erhält man zunächst nach (34), (35a) ... (35c) und (38b):

$$\begin{aligned} H_1 = & \sum_j a_j \alpha_j^3 \cos^3 2\pi w_j \\ & + \sum_{j \neq h} a_{jh} \alpha_j^2 \alpha_h \cos^2 2\pi w_j \cos 2\pi w_h \\ & + \sum_{j \neq h \neq l} a_{jhl} \alpha_j \alpha_h \alpha_l \cos 2\pi w_j \cos 2\pi w_h \cos 2\pi w_l \\ & + \tfrac{1}{2}\left[\frac{J^2 - J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2}\left\{\cos^2 2\pi w' \sum_j A_j \alpha_j \cos 2\pi w_j + \sin^2 2\pi w' \sum_j B_j \alpha_j \cos 2\pi w_j\right\} + \frac{J'^2}{(2\pi C^{(0)})^2} \sum_j C_j \alpha_j \cos 2\pi w_j\right] \\ & - \frac{J'\sqrt{J^2 - J'^2}}{(2\pi)^2 A^{(0)} C^{(0)}}\left\{\sin 2\pi w' \sum_j E_j \alpha_j \cos 2\pi w_j + \cos 2\pi w' \sum_j F_j \alpha_j \cos 2\pi w_j\right\} \\ & - \frac{J^2 - J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2} \cos 2\pi w' \sin 2\pi w' \sum_j G_j \alpha_j \cos 2\pi w_j, \end{aligned} \quad (46)$$

wobei zur Abkürzung

$$\alpha_j = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{J_j}{2\nu_j}} \quad (47)$$

gesetzt ist[1]).

Die drei ersten Summen in (46) stellen den Anteil der Anharmonizität der Bindungen an H_1 dar.

Den Ausdruck für H_2 in den Wirkungs- und Winkelvariabeln brauchen wir nicht vollständig hinzuschreiben, wenn wir uns, wie wir das tun wollen, auf die zweite Näherung beschränken. Denn hierfür benötigen wir nur den Mittelwert von H_2; dieser wird:

$$\begin{aligned} \overline{H_2} = & \overline{f_4(w_j)} \\ & + \frac{J^2 - J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2}\left\{\overline{\cos^2 2w'} \sum_j A_{jj} \alpha_j^2 \overline{\cos^2 2\pi w_j} + \overline{\sin^2 2\pi w'} \sum_j B_{jj} \alpha_j^2 \overline{\cos^2 2\pi w_j}\right\} \\ & + \frac{J'^2}{(2\pi C^{(0)})^2} \sum_j C_{jj} \alpha_j^2 \overline{\cos^2 2\pi w_j}, \end{aligned}$$

weil alle Glieder, in denen ein sin oder cos in ungerader Potenz vorkommt, bei der Mittelung fortfallen und $N_{jj} = 0$ ist. Dies ergibt[2]), da $\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{2}$, unter Einführung des J_j nach (47):

$$\begin{aligned} \overline{H_2} = & \frac{3}{8\pi^2} \sum_j b_j \frac{J_j^2}{(2\pi\nu_j)^2} + \frac{1}{4\pi^2} \sum_{jh} b_{jh} \frac{J_j J_h}{(2\pi)^2 \nu_j \nu_h} \\ & + \frac{1}{4\pi}\left[\frac{J^2 - J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2} \sum_j (A_{jj} + B_{jj}) \frac{J_j}{2\pi\nu_j} + \frac{2J'^2}{(2\pi C^{(0)})^2} \sum_j C_{jj} \frac{J_j}{2\pi\nu_j}\right]. \end{aligned} \quad (48)$$

In Anwendung des Born-Paulischen Rechenschemas[1]) haben wir nun zunächst

$$W_1 = \overline{H}_1$$

zu berechnen. Aus (46) sieht man sofort, daß $\overline{H}_1$ verschwindet, da alle Glieder mindestens einen sin oder cos in ungerader Potenz enthalten:

$$W_1 = 0. \quad (49)$$

Die Störungsglieder haben also in erster Näherung keinen Einfluß auf den Wert der Energie.

Zur Berechnung des Energiewertes in zweiter Näherung haben wir jetzt die Funktion $F_1(J_j, J, J', w_j, w, w')$ zu bestimmen, welche die Transformation der Wirkungs- und Winkelvariabeln des ungestörten Systems in diejenigen des Systems mit der Energiefunktion $H_0 + \lambda H_1$ liefert. Für diese Funktion gilt die Differentialgleichung[2]):

$$\sum_j \nu_j \frac{\partial F_1}{\partial w_j} + \nu \frac{\partial F_1}{\partial w} + \nu' \frac{\partial F_1}{\partial w'} = -H_1. \quad (50)$$

Um sie zu lösen, müssen wir H_1 in eine trigonometrische Reihe in den Winkelvariabeln umformen. Diese Umformung ergibt:

$$H_1 = f_3(J_j, w_j) + f_3^*(J_j, J, J', w_j, w'), \quad (51)$$

wobei[3])

$$f_3(J_j, w_j) = \tfrac{1}{4} \sum_j \alpha_j (3 a_j \alpha_j^2 + 2 \sum_{h(\neq j)} a_{hj} \alpha_h^2) \cos 2\pi w_j + \cdots \quad (51\text{a})$$

und

$$\begin{aligned} f_3^*(J_j, J, J', w_j, w') = & \sum_j \alpha_j V_j \cos 2\pi w_j \\ & + \sum_j \alpha_j T_j [\cos 2\pi(w_j + 2w') + \cos 2\pi(w_j - 2w')] \\ & + \sum_j \alpha_j \overline{T}_j [\sin 2\pi(w_j + 2w') - \sin 2\pi(w_j - 2w')] \end{aligned}$$

---

1) Bei Born uud Brody, l. c. mit A_j bezeichnet.

2) Die Berechnung des Mittelwertes von f_4 s. Born u. Brody, l. c. S. 149; dort ist auch die Bedeutung der Koeffizienten b_j und b_{jh} angegeben.

1) Born u. Pauli, S. 140ff.

2) l. c. S. 140, Gleichung (7₁). Es ist ja $\nu_k = \frac{\partial H_0}{\partial J_k}$.

3) Born u. Brody, l. c. S. 146, Gleichung (17); da wir den Anteil der Störungsenergie, welcher von der anharmonischen Bindung herrührend nicht mit der Rotation verkoppelt ist, nicht neu zu berechnen brauchen, genügt es hier für uns, wie wir sehen werden, nur das Glied mit $\cos 2\pi w_j$ hinzuschreiben.

$$+\sum_j \alpha_j R_j[\sin 2\pi(w_j+w') - \sin 2\pi(w_j-w')]$$

$$+\sum_j \alpha_j \overline{R}_j[\cos 2\pi(w_j+w') + \cos 2\pi(w_j-w')]; \qquad (51\text{b})$$

dabei haben wir zur Abkürzung gesetzt:

$$\left.\begin{aligned}
V_j &= \tfrac{1}{4}\left[\frac{J^2-J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2}(A_j+B_j)+\frac{2J'^2}{(2\pi C^{(0)})^2}C_j\right]\\
T_j &= \tfrac{1}{4}\frac{J^2-J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2}\,\frac{A_j-B_j}{2}\\
\overline{T}_j &= \tfrac{1}{4}\frac{J^2-J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2}G_j\\
R_j &= -\tfrac{1}{2}\frac{J'\sqrt{J^2-J'^2}}{(2\pi)^2A^{(0)}C^{(0)}}E_j\\
\overline{R}_j &= -\tfrac{1}{2}\frac{J'\sqrt{J^2-J'^2}}{(2\pi)^2A^{(0)}C^{(0)}}F_j.
\end{aligned}\right\} \qquad (51\text{c})$$

Nun können wir die Differentialgleichung (50) ohne weiteres integrieren; wir erhalten:

$$F_1 = F_1^{(3)}(J_j, w_j) + F_1^*(J_j, J, J', w_j, w'), \qquad (52)$$

wobei[1])

$$F_1^{(3)}(J_j, w_j) = -\tfrac{1}{4}\sum_j \frac{\alpha_j}{2\pi\nu_j}\Big(3a_j\alpha_j^2 + 2\sum_{h(\neq j)} a_{hj}\alpha_h^2\Big)\sin 2\pi w_j + \ldots \qquad (52\text{a})$$

und

$$\begin{aligned}
F_1^*(J_j, J, J', w_j, w') = &-\sum_j \alpha_j V_j \frac{\sin 2\pi w_j}{2\pi\nu_j}\\
&-\sum_j \alpha_j T_j\left[\frac{\sin 2\pi(w_j+2w')}{2\pi(\nu_j+2\nu')}+\frac{\sin 2\pi(w_j-2w')}{2\pi(\nu_j-2\nu')}\right]\\
&+\sum_j \alpha_j \overline{T}_j\left[\frac{\cos 2\pi(w_j+2w')}{2\pi(\nu_j+2\nu')}-\frac{\cos 2\pi(w_j-2w')}{2\pi(\nu_j-2\nu')}\right]\\
&+\sum_j \alpha_j R_j\left[\frac{\cos 2\pi(w_j+w')}{2\pi(\nu_j+\nu')}-\frac{\cos 2\pi(w_j-w')}{2\pi(\nu_j-\nu')}\right]\\
&-\sum_j \alpha_j \overline{R}_j\left[\frac{\sin 2\pi(w_j+w')}{2\pi(\nu_j+\nu')}+\frac{\sin 2\pi(w_j-w')}{2\pi(\nu_j-\nu')}\right].
\end{aligned} \qquad (52\text{b})$$

Zur Bestimmung von W_2 haben wir nun zu berechnen[2]):

$$W_2 = \tfrac{1}{2}\overline{\frac{\partial^2 H_0}{\partial J'^2}\left(\frac{\partial F_1}{\partial w'}\right)^2} + \sum_j \overline{\frac{\partial H_1}{\partial J_j}\frac{\partial F_1}{\partial w_j}} + \overline{\frac{\partial H_1}{\partial J'}\frac{\partial F_1}{\partial w'}} + H_2; \qquad (53)$$

die übrigen Glieder fallen weg, denn es ist:

$$\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_j\,\partial J_h} = \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_j\,\partial J} = \frac{\partial^2 H}{\partial J_j\,\partial J'} = 0$$

und

$$\overline{\frac{\partial F_1}{\partial w}} = 0.$$

Unter Einführung von J_j statt α_j nach (47) wird zunächst:

$$\begin{aligned}
\tfrac{1}{2}\overline{\frac{\partial^2 H_0}{\partial J'^2}\left(\frac{\partial F_1}{\partial w'}\right)^2} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{C^{(0)}}-\frac{1}{A^{(0)}}\right)\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\\
\left\{\sum_j \frac{J_j}{\nu_j}(T_j^2+\overline{T}_j^2)\left[\frac{1}{(\nu_j+2\nu')^2}+\frac{1}{(\nu_j-2\nu')^2}\right]\right.\\
\left.+\tfrac{1}{4}\sum_j \frac{J_j}{\nu_j}(R_j^2+\overline{R}_j^2)\left[\frac{1}{(\nu_j+\nu')^2}+\frac{1}{(\nu_j-\nu')^2}\right]\right\},
\end{aligned} \qquad (54)$$

wobei

$$T_j^2+\overline{T}_j^2 = \frac{1}{16}\frac{(J^2-J'^2)^2}{(2\pi A^{(0)})^4}\left[\left(\frac{A_j-B_j}{2}\right)^2+G_j^2\right],$$

$$R_j^2+\overline{R}_j^2 = \frac{1}{4}\frac{J^2J'^2-J'^4}{(2\pi)^4A^{(0)2}C^{(0)2}}[E_j^2+F_j^2]. \qquad (54\text{a})$$

Weiter wird das zweite Glied in (53) nach (51) und (52):

$$\sum_j \overline{\frac{\partial H_1}{\partial J_j}\frac{\partial F_1}{\partial w_j}} = \sum_j\left\{\overline{\frac{\partial f_3}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^{(3)}}{\partial w_j}} + \overline{\frac{\partial f_3}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^*}{\partial w_j}} + \overline{\frac{\partial f_3^*}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^{(3)}}{\partial w_j}} + \overline{\frac{\partial f_3^*}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^*}{\partial w_j}}\right\}. \qquad (55)$$

Die Berechnung des ersten Gliedes auf der rechten Seite von (55) ist bereits von **Born** und **Brody** ausgeführt[1]); sie ergibt:

$$\overline{\frac{\partial f_3}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^{(3)}}{\partial w_j}} = \tfrac{1}{2}\sum_{jk}\nu'_{jh}J_jJ_h \qquad (56)$$

mit

$$\nu'_{jj} = -\frac{1}{(2\pi)^6}\frac{1}{2\nu_j^2}\left\{\frac{15a_j^2}{\nu_j^2} + \sum_k a_{jk}\left(\frac{2}{\nu_h^2}-\frac{1}{4\nu_j^2-\nu_h^2}\right)\right\},$$

$$\nu'_{jh} = -\frac{1}{(2\pi)^6}\frac{1}{2\nu_j\nu_h}\left(6\frac{a_ja_{hj}}{\nu_j^2}+\frac{a_ja_{jh}}{\nu_h^2}\right)$$

---

1) Born u. Brody, l. c. S. 146, Gleichungen (21), (22); s. die vorige Anmerkung.

2) Born u. Pauli, l. c. S. 140, Gleichung (72) und folgende Seiten.

1) Vgl. M. Born u. E. Brody, l. c.

$$+4\left(\frac{a_{jh}^2}{4\nu_j^2-\nu_h^2}+\frac{a_{jh}^2}{4\nu_h^2-\nu_j^2}\right)$$
$$+\sum_l\left[2\frac{a_{jl}a_{hl}}{\nu_l^2}+18a_{jhl}^2\left(\frac{1}{\nu_l^2-(\nu_j-\nu_h)^2}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{1}{\nu_l^2-(\nu_j+\nu_h)^2}\right)\right]\Bigg\} . \tag{56a}$$

Das zweite und dritte Glied auf der rechten Seite von (55) ergeben zusammengefaßt[1]):

$$\sum_j\left\{\frac{\partial f_3}{\partial J_j}\frac{\partial \overline{F_1^*}}{\partial w_j}+\frac{\partial f_3'}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^{(3)}}{\partial w_j}\right\}=$$
$$-\frac{1}{(2\pi)^4}\sum_j\frac{1}{\nu_j^2}\left[\frac{3a_jJ_j}{\nu_j}+\sum_{h(\neq j)}\frac{a_{hj}J_j}{\nu_h}\right]V_j . \tag{57}$$

Die Berechnung des vierten Gliedes in (55) endlich liefert:

$$\sum_j\overline{\frac{\partial f_3'}{\partial J_j}\frac{\partial F_1^*}{\partial w_j}}=-\frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^2}\sum_j\frac{1}{\nu_j}\left\{\frac{V_j^2}{\nu_j}\right.$$
$$+(T_j^2+\overline{T}_j^2)\left[\frac{1}{\nu_j+2\nu'}+\frac{1}{\nu_j-2\nu'}\right]$$
$$\left.+(R_j^2+\overline{R}_j^2)\left[\frac{1}{\nu_j+\nu'}+\frac{1}{\nu_j-\nu'}\right]\right\}, \tag{58}$$

wobei noch:

$$V_j^2=\frac{1}{16}\left[\frac{J^2-J'^2}{(2\pi A^{(0)})^2}(A_j+B_j)\right.$$
$$\left.+\frac{2J'^2}{(2\pi C^{(0)})^2}C_j\right]^2 \tag{58a}$$

Nun haben wir in (53) nur noch das dritte Glied zu berechnen, da wir die Berechnung von H_2 schon ausgeführt haben. Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial H_1}{\partial J'}\frac{\partial \overline{F_1}}{\partial w'}=&-\frac{1}{(2\pi)^2}\sum_j\frac{J_j}{\nu_j}\frac{\partial}{\partial J'}(T_j^2+\overline{T}_j^2)\left[\frac{1}{\nu_j+2\nu'}-\frac{1}{\nu_j-2\nu'}\right]\\&-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{(2\pi)^2}\sum_j\frac{J_j}{\nu_j}\frac{\partial}{\partial J'}(R_j^2+\overline{R}_j^2)\left[\frac{1}{\nu_j+\nu'}-\frac{1}{\nu_j-\nu'}\right],\end{aligned}\right\} \tag{59}$$

wobei:

$$\frac{\partial}{\partial J'}(T_j^2+\overline{T}_j^2)=$$
$$-\frac{1}{4}\frac{J^2J'-J'^3}{(2\pi A^{(0)})^4}\left[\left(\frac{A_j-B_j}{2}\right)^2+G_j^2\right], \tag{59a}$$

$$\frac{\partial}{\partial J'}(R_j^2+\overline{R}_j^2)=$$
$$\frac{1}{2}\frac{J^2J'-2J'^3}{(2\pi)^4A^{(0)2}C^{(0)2}}[E_j^2+F_j^2]. \tag{59b}$$

Damit haben wir die Berechnung der Energie als Funktion der Wirkungsvariabeln in zweiter Näherung durchgeführt. Wir haben jetzt nur noch die Ausdrücke (45), (48), (49), (54), (56), (57), (58), (59) zu addieren und zu ordnen. So erhalten wir einen Ausdruck von der Form:

$$W=U_0+\sum_j\nu_j^*J_j+\frac{1}{8\pi^2}\left\{\frac{J^2}{A^{(0)2}}+J'^2\left(\frac{1}{C^{(0)}}-\frac{1}{A^{(0)}}\right)\right\}$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{jh}\nu_{jh}J_jJ_h$$
$$+\beta^{(40)}J^4+\beta^{(22)}J^2J'^2+\beta^{(04)}J'^4. \tag{60}$$

Dabei ist

$$\nu_j^*=\nu_j+\alpha_j^{(20)}J^2+\alpha_j^{(02)}J'^2$$
$$+\alpha_j^{(21)}J^2J'+\alpha_j^{(03)}J'^3$$
$$+\alpha_j^{(40)}J^4+\alpha_j^{(22)}J^2J'^2+\alpha_j^{(04)}J'^4, \tag{60a}$$

worin sich die Koeffizienten $\alpha_j^{(20)},\cdots$ durch die Größen

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_j^{(2)}&=\frac{1}{4\pi(2\pi A^{(0)})^2 2\pi\nu_j}\left[A_{jj}+B_{jj}-\frac{1}{2}\left(\frac{3a_j(A_j+B_j)}{(2\pi\nu_j)^2}+\sum_{h(\neq j)}\frac{a_{jh}(A_h+B_h)}{(2\pi\nu_h)^2}\right)\right],\\
\alpha_j^{(2)'}&=\frac{1}{2\pi(2\pi C^{(0)})^2 2\pi\nu_j}\left[C_{jj}-\frac{1}{2}\left(\frac{3a_jC_j}{(2\pi\nu_j)^2}+\sum_{h(\neq j)}\frac{a_{jh}C_h}{(2\pi\nu_h)^2}\right)\right];\\
\alpha_j^{(3)}&=\frac{1}{4\cdot(2\pi A^{(0)})^4(2\pi)^2\nu_j}\left[\left(\frac{A_j-B_j}{2}\right)^2+G_j^2\right]\left[\frac{1}{\nu_j+2\nu'}-\frac{1}{\nu_j-2\nu'}\right],\\
\alpha_j^{(3)'}&=\frac{1}{4(2\pi)^4A^{(0)2}C^{(0)2}\cdot(2\pi)^2\nu_j}[E_j^2+F_j^2]\left[\frac{1}{\nu_j+\nu'}-\frac{1}{\nu_j-\nu'}\right];\\
\alpha_j^{(4)}&=\frac{1}{16\pi(2\pi A^{0})^4}\left(\frac{1}{C^{(0)}}-\frac{1}{A^{(0)}}\right)\frac{1}{(2\pi)^3\nu_j}\left[\left(\frac{A_j-B_j}{2}\right)^2+G_j^2\right]\left[\frac{1}{(\nu_j+2\nu')^2}+\frac{1}{(\nu_j-2\nu')^2}\right],\\
\alpha_j^{(4)'}&=\frac{1}{16\pi(2\pi)^4A^{(0)2}C^{(0)2}}\left(\frac{1}{C^{(0)}}-\frac{1}{A^{(0)}}\right)\frac{1}{(2\pi)^3\nu_j}[E_j^2+F_j^2]\left[\frac{1}{(\nu_j+\nu')^2}+\frac{1}{(\nu_j-\nu')^2}\right]
\end{aligned}\right\} \tag{60b}$$

1) Man erkennt, daß bei der Mittelwertsbildung des zweiten Gliedes in (55) nur das Glied mit $\cos 2\pi w_j$ in f_3 (51a), und bei der des dritten Gliedes nur das Glied mit $\sin 2\pi w_j$ in $F_1^{(3)}$ (52a) einen Beitrag liefert; daher hatten wir uns darauf beschränkt, diese Glieder hinzuzuschreiben (vgl. Anm. 3, S. 9).

in folgender Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_j^{(20)} = \alpha_j^{(2)}, \qquad \alpha_j^{(02)} = -\alpha_j^{(2)} + \alpha_j^{(2)'};\\
&\alpha_j^{(21)} = \alpha_j^{(3)} - \alpha_j^{(3)'},\\
&\alpha_j^{(03)} = -\alpha_j^{(3)} + 2\,\alpha_j^{(3)'};\\
&\alpha_j^{(40)} = \alpha_j^{(4)}, \quad \alpha_j^{(22)} = -2\,\alpha_j^{(4)} + \alpha_j^{(4)'},\\
&\alpha_j^{(04)} = \alpha_j^{(4)} - \alpha_j^{(4)'}.
\end{aligned}\right\} \tag{60c}$$

Ferner ist

$$\nu_{jh} = \nu'_{jh} + \nu''_{jh} \tag{60d}$$

mit ν'_{jh} nach Formel (56a) und

$$\nu''_{jj} = \frac{3\,b_j}{(2\pi)^4 \nu_j^2}, \quad \nu''_{jh} = \frac{2\,b_{jh}}{(2\pi)^4 \nu_j \nu_h} \text{ [vgl.(48)]}. \tag{60e}$$

Und schließlich drücken sich die $\beta^{(40)}\ldots$ durch die Größen

$$\left.\begin{aligned}
\beta &= \frac{1}{32(2\pi A^{(0)})^4 (2\pi)^2} \sum_j \frac{1}{\nu_j} \left\{ \frac{(A_j + B_j)^2}{\nu_j} + \left[\left(\frac{A_j - B_j}{2} \right)^2 + G_j^2 \right] \left[\frac{1}{\nu_j + 2\nu'} + \frac{1}{\nu_j - 2\nu'} \right] \right\},\\
\beta' &= \frac{1}{8(2\pi)^4 A^{(0)2} C^{(0)2} (2\pi)^2} \sum_j \frac{1}{\nu_j} \left\{ \frac{(A_j + B_j) C_j}{\nu_j} + [E_j^2 + F_j^2] \left[\frac{1}{\nu_j + \nu'} + \frac{1}{\nu_j - \nu'} \right] \right\},\\
\beta'' &= \frac{1}{8(2\pi C^{(0)})^4 (2\pi)^2} \sum_j \frac{C_j^2}{\nu_j}
\end{aligned}\right\} \tag{60f}$$

in folgender Weise aus:

$$\left.\begin{aligned}
\beta^{(40)} = -\beta, \quad \beta^{(22)} = 2\beta - \beta',\\
\beta^{(04)} = -\beta + \beta' - \beta''.
\end{aligned}\right\} \tag{60g}$$

Der Ausdruck (60) für die Energie in den Wirkungsvariabeln, die bei der Quantelung gleich ganzen Vielfachen des Wirkungsquantums h zu setzen sind, enthält also keine anderen Größen als die Massen der Atome, ihre Abstände in der Gleichgewichtslage und die Ableitungen der zwischen den Atomkernen wirksam gedachten Potentiale. Das Ergebnis zeigt, daß die Ausdrücke der Koeffizienten der Energie in diesen Größen schon beim symmetrischen Kreisel sehr kompliziert sind. Der Durchführung der Rechnung auch für den asymmetrischen Kreisel stehen jedoch prinzipielle Schwierigkeiten durchaus nicht im Wege.

Göttingen und Zürich, im Oktober 1922.

(Eingegangen 1. November 1922.)

Apparat zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff.

Von Gerhard Niese.

Für viele physikalische Untersuchungen ist reiner Wasserstoff erforderlich. Dabei zeigt sich, daß alle bisher existierenden Methoden keineswegs vollkommen reinen Wasserstoff zu entwickeln gestatten, besonders, wenn es sich um Darstellung größerer Mengen handelt. Es soll deshalb im folgenden ein Apparat beschrieben werden, der sich für diese Zwecke in jeder Hinsicht gut bewährt hat.

Zur Reindarstellung von Wasserstoff kommt ausschließlich die elektrolytische Methode in Betracht, da die thermische Zersetzung von Palladiumwasserstoff, die reinsten Wasserstoff liefert, wegen der Kostspieligkeit des Palladiums nur zur Erzeugung von sehr geringen Gasmengen verwendet werden kann.

Nach Travers besitzt das kathodisch ausgeschiedene Gas durch anodisch abgeschiedenes Gas eine gewisse Verunreinigung, die ihre Erklärung durch Diffusion innerhalb des Elektrolyten findet. Zersetzt man z. B. verdünnte Schwefelsäure im Hoffmannschen Apparat, so löst sich entwickelter Sauerstoff im Elektrolyten, gelangt durch Diffusion nach dem Kathodenschenkel, wird hier durch aufsteigende Wasserstoffbläschen aus der Flüssigkeit getrieben und verunreinigt somit den aufzufangenden Wasserstoff.

Dies kann auf einfache Weise dadurch verhindert werden, daß der mitgeführte Sauerstoff ausgewaschen wird, bevor dieser nach dem Kathodenschenkel diffundieren kann. Man erreicht dies durch eine zweite, in Nebenschluß geschaltete Kathode. Dies Prinzip ist schon von Gaede[1]) angegeben und empfohlen.

Handelt es sich um elektrolytische Entwicklung von größeren Mengen Wasserstoff, so erweist sich der von Vezes und Labatut[2]) angegebene Apparat als geeignet. Bei diesem ist aber die eingangs erwähnte Beimengung von Sauerstoff noch nicht beseitigt. Es soll deshalb im folgenden eine Anordnung beschrieben werden, die das Gaedesche Prinzip für die schnelle und sichere Erzeugung von großen Mengen Wasserstoff benutzt. Der Apparat ist leicht und mit geringem Kostenaufwand herzustellen. Er liefert reinen Wasserstoff, wie eine spektrale Untersuchung in einer elektrodenlosen Röhre zeigte. Es ist nur noch eine Trocknung über Kalziumchlorid und Phos-

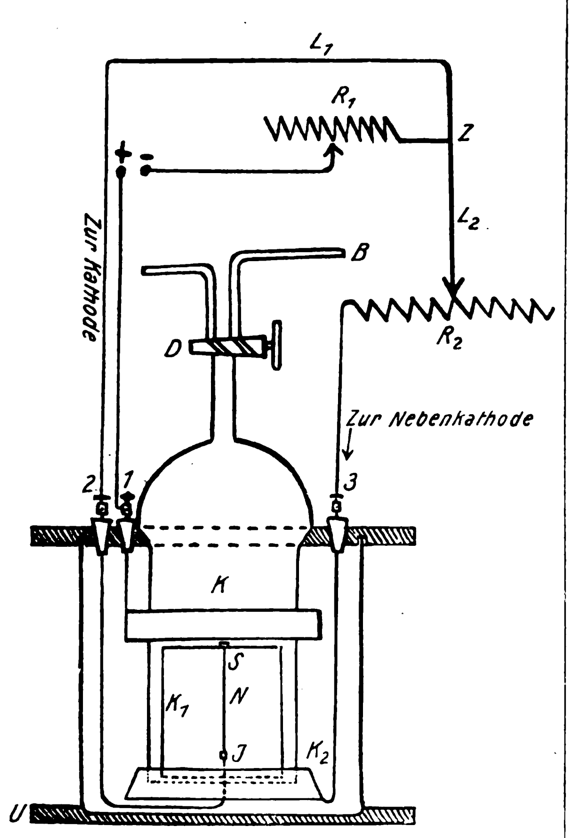
1) Gaede, Ann. d. Phys. **41**, 302, 1913.
2) Vezes u. Labatut, Zeitschr, f. anorg. Chemie **32**, 464, 1902.



phorpentoxyd erforderlich. Durch Umschalten kann auch reiner Sauerstoff dargestellt werden.

Als besonderes Kriterium der Reinheit des mit angegebenem Apparat hergestellten Wasserstoffs können die Erfahrungen dienen, die mir Herr Lauch aus seiner noch nicht veröffentlichten Arbeit über metalloptische Konstante mitteilt. Es wurden durch Kathodenzerstäubung in diesem Wasserstoff Platinspiegel auf Glas hergestellt, die ohne weitere Vorsichtsmaßregeln in der Durchsicht rein graues Aussehen zeigten. Es ist bekannt, daß gerade die Herstellung rein metallischer Platinspiegel auf obige Art bisher immer auf die größten Schwierigkeiten gestoßen ist, da bereits Spuren von Verunreinigungen in der Wasserstoffatmosphäre in der Durchsicht bräunliche Platinspiegel liefern.

Beschreibung (siehe Figur): In ein zylindrisches Glasgefäß ragt, von imprägniertem Holzdeckel getragen und auf diesem mit Drahtschleife verspannt, der Kathodenraum K aus Glas. Das Gefäß ruht in der zylindrischen Ausbohrung der Holzunterlage U, die mit dem Deckel verschraubt ist. Dieser ist sechsfach durchbohrt und mit Stopfen versehen (in Skizze nur 1, 2, 3, gezeichnet). Als Elektrodenmaterial dient reines Nickelblech. Durch 1 führt ein 4 mm dicker Nickelstab und trägt die Anode in Form eines Zylindermantels. Durch 2 führt, von Glasrohr umgeben, ein L-förmiger Nickelstab, auf den bei J ein Nickelstab N aufgeschraubt ist, der die zylindrische Kathode K 1 trägt. Die Elektrodenbleche sind zu angegebener Form gefalzt. Die Befestigung der Kathode an N geschieht dadurch, daß zwei schmale Nickelbleche dem oberen Grundkreis des Zylindermantels als Durchmesser aufgefalzt und in der Mitte durchbohrt sind. N hat bei S Innengewinde. Die Kathode liegt mit den beschriebenen Durchmesserblechen bei S auf N und ist verschraubt. Durch 3 führt, von einem Glasrohr umgeben, ein Nickelstab, der die in Nebenschluß geschaltete Kathode K 2 trägt. Diese hat die Form eines Kegelstumpfmantels und liegt dicht am Gefäßboden und ebenso dicht am Kathodenraum an, ca. 1 cm über dessen unterer Öffnung. Ferner sind durch Stopfen eingeführt: ein Trichterrohr zum Einfüllen des Elektrolyten, ein Thermometer und ein Glasrohr zum Entweichen der außerhalb des Kathodenraumes abgeschiedenen Gase.



Als Elektrolyt dient 30 prozentige chemisch reine Natronlauge. Vor Beginn der Elektrolyse wird die Flüssigkeit durch B hochgesaugt, so daß alle Luft über dem Elektrolyten im Kathodenraum beseitigt ist.

Der positive Pol der Stromquelle ist mit der Anode verbunden. Z ist ein Verzweigungspunkt. Leitung L 1 geht direkt zur Kathode. L 2 führt über Regulierwiderstand R 2 zur Nebenkathode.

Es konnte ohne weiteres mit 30 Amp. Gesamtstromstärke belastet werden, doch wurde meist mit 20 Amp. gearbeitet, dabei waren die Widerstände so eingestellt, daß 8 Amp. über die Nebenkathode gingen. Die Spannungsverhältnisse an den Elektroden waren dabei die folgenden: Anode—Kathode ca. 8 Volt, Anode—Nebenkathode ca. 6 Volt, Nebenkathode—Kathode ca. 2 Volt. Bei 20 Amp. Gesamtstromstärke werden in einer Stunde über 7 Liter Wasserstoff erzeugt.

Es ist Bedingung des Prinzips, daß die Spannung Anode—Nebenkathode größer ist als die Spannung Nebenkathode—Kathode, damit an beiden Kathoden Wasserstoff entsteht.

Der Nachweis, daß auch an der Nebenkathode Wasserstoff entsteht, ist dadurch erbracht, daß nach Unterbrechung der Elektrolyse zwischen beiden Kathoden keine Polarisationsspannung auftritt.

Herrn Dr. Franz Rother bin ich zu

Dank verpflichtet für Rat und Unterstützung bei Durchführung der Untersuchung.

Leipzig, November 1922. Physikalisches Institut der Universität Leipzig.

(Eingegangen 7. Dezember 1922.)

Magnetisierung, Rotation und Atomstruktur.

Von S. J. Barnett.

W. Braunbek entwickelt in dieser Zeitschrift **23**, 307, 1922 eine Theorie der Rotation durch Magnetisierung unter der Annahme, daß sich sowohl der Kern als auch das äußere Elektronensystem dreht, wobei für jeden Umlauf desselben das Verhältnis: Impulsmoment zu magnetischem Moment $2\frac{m}{e}$ beträgt.

Die von Braunbek entwickelte Theorie ist im wesentlichen identisch mit derjenigen, die 1908 O. W. Richardson[1]) veröffentlichte, und die J. Q. Stewart[2]) 1917 zu demselben Zwecke benutzte, wobei er für Eisen und Nickel ähnliche Ergebnisse wie später Beck und Arvidsson erhielt, auf die sich Braunbek bezieht, und wie neuerdings Chattock und Bates[3]).

Die ältesten erfolgreichen Untersuchungen auf diesem Gebiete sind solche über die Magnetisierung von Stahl infolge von Rotation, welche die Umkehrung des oben erwähnten Effekts darstellen, und die von L. J. H. Barnett und dem Verfasser[4]) ausgeführt und der American Physical Society 1914 vorgelegt wurden. Ihnen schlossen sich Versuche an[5]) über die infolge von Rotation auftretende Magnetisierung von Weicheisen, Kobalt, Nickel, kalt gewalztem Stahl und Heuslerschen Legierungen; für alle erwies sich sowohl unter der Annahme eines einfachen Magnetontyps, als auch für das komplexe Richardsonsche Magneton, bei dem die Achsen der rotierenden Elemente im Atom festliegen, das Verhältnis: Impulsmoment zu magmetischem Moment gleich oder nahezu gleich $\frac{m}{e}$, dem 1914 für Stahl gefundenen Werte, statt $2\frac{m}{e}$.

1) O. W. Richardson, Phys. Rev. **26**, 24, 1908.
2) J. Q. Stewart, Phys. Rev. **11**, 100, 1918.
3) Proc. Roy. Soc. A. für 16. Nov. 1922 (siehe Nature, 25. Nov. 1922).
4) S. J. Barnett, Phys. Rev. **6**, 239, 1915.
5) S. J. Barnett, Phys. Rev. **10**, 7, 1917; S. J. Barnett und L. J. H. Barnett, Proc. American Phys. Soc. für Dez. 1920 und April 1922. Siehe auch S. J. Barnett, Bull. Nat. Res. Council **3**, 235, 1922.

Richardsons Theorie berechnet das Verhältnis: Impulsmoment zu magnetischem Moment, welches (unter der einfachsten Annahme) bei all diesen Versuchen die Unbekannte ist. Seine Formel gibt die experimentellen Ergebnisse gut wieder, wenn die Rotation des positiven Kerns (oder eines Teils desselben) derjenigen der in Bewegung befindlichen Elektronen entgegengesetzt ist, und wenn die magnetischen Momente oder die Flächengeschwindigkeiten des positiven Protons vernachlässigt werden dürfen. Es bedarf der Erwähnung, daß der Kern das Verhältnis: Impulsmoment zu magnetischem Moment (welch letzteres durch die Elektronenumläufe charakterisiert ist), nicht etwa durch Beeinflussung des magnetischen Moments, sondern durch Verminderung des Winkelmoments herabdrückt, — so daß die Rotation neutraler Massen innerhalb des Kerns, wenn das überhaupt möglich wäre, für diesen Zweck genügen würde.

Während die Hypothese eines negativen und positiven Magnetons die experimentellen Ergebnisse zu erklären vermag, so kann man diese doch auch durch die Hypothese erklären, daß ein rein negatives Magneton einfachen Typs sich mit einem Verhältnis: Impulsmoment zu magnetischem Moment gleich $\frac{m}{e}$ dreht. Und es ist von Interesse, in diesem Zusammenhange darauf hinzuweisen, daß das Lorentz-Abrahamsche Elektron von gleichförmiger Oberflächenladung bei Rotation um seine Achse, wie Abraham[1]) 1903 zeigte, genau dasselbe Verhältnis $\frac{m}{e}$ besitzt.

Beide Hypothesen haben Vorzüge, und beide lassen sich mit einigen Erfahrungstatsachen nur schwer in Einklang bringen.

1) M. Abraham, Ann. d. Phys. **10** 151, 159, 171, 1903.

The Carnegie-Institution of Washington, 8. Dezember 1922.

Ins Deutsche übertragen von Hans Küstner.

(Eingegangen 22. Dezember 1922.)

Zur Lichtbrechung in Zylindern und Kugeln.

Von J. Würschmidt.

Unter dem gleichen Titel hat Herr C. Schmidt kürzlich[1]) die elementare Theorie des Ganges

1) Diese Zeitschr. **23**, 310—312, 1922.



der Lichtstrahlen in einem Zylinder entwickelt und daraus eine einfache Methode zur Bestimmung des Brechungsindex abgeleitet.

Bezeichnet man den Kugelradius mit r, die Entfernung des leuchtenden Punktes L vom Kugelmittelpunkt O mit e, den Winkel, den ein von L ausgehender Strahl mit LO bildet, mit φ, die im Winkelmaß gemessene Entfernung seines Auftreffpunktes von der Achse mit ω, den Einfalls- und Brechungswinkel, wie üblich, mit α und β, endlich den Abstand der Austrittsstelle des Strahles von der Achse mit χ, so kann χ bei gegebenem r und e einen Maximalwert nicht überschreiten.

Die Bedingungsgleichungen für dieses Maximum sind:

1. $\chi(\omega, \beta, \alpha, \varphi) = 2\beta - \omega$ soll ein Maximum sein,
2. $g(\omega, \beta, \alpha, \varphi) \equiv \sin\alpha - n \sin\beta = 0$,
3. $h(\omega, \beta, \alpha, \varphi) \equiv r \sin\alpha - e \sin\varphi = 0$,
4. $l(\omega, \beta, \alpha, \varphi) \equiv \alpha - \omega - \varphi = 0$.

Hieraus soll sich nach Herrn C. Schmidt die einfache Beziehung:

$$\operatorname{tg}\frac{\chi_{max}}{2} = \left(\operatorname{tg}\frac{\omega_{max}}{2}\right)^3$$

ergeben. Aus dem experimentell bestimmten Winkel χ_{max} berechnet man hiermit ω_{max}, dann mit Hilfe der obigen Gleichungen α_{max}, β_{max} und n.

Für den Sonderfall $e = \infty$, $\varphi = 0$ wird die Rechnung besonders einfach, indem sich hieraus ergibt:

1. $\alpha = \omega$,
2. $\operatorname{tg}\alpha = 2 \operatorname{tg}\beta$,
3. $n^2 = 4 - 3\sin^2\alpha$.

Dieser Sonderfall war von dem Verfasser bereits früher behandelt worden[1]), auch der allgemeine, auf eine Gleichung 4. Grades führende Fall war graphisch untersucht worden, indem die Beziehung zwischen $\frac{e}{r} = \mu$ und α für den Fall des Maximums graphisch dargestellt wurde.

Wenn der Verfasser die Frage im Anschluß an die Veröffentlichung von Herrn C. Schmidt nochmals vornimmt, so geschieht dies aus dem Grunde, um darauf hinzuweisen, daß die abgeleitete Beziehung:

$$\operatorname{tg}\frac{\chi_{max}}{2} = \left(\operatorname{tg}\frac{\omega_{max}}{2}\right)^3$$

nur für den genannten Sonderfall streng gilt, im allgemeinen Fall muß sie durch die Beziehung:

$$\operatorname{tg}\frac{\chi_{max}}{2} = \left(\operatorname{tg}\frac{\omega_{max}}{2}\right)^3 \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda}\right)^2$$

ersetzt werden, in der $\frac{r}{e} = \lambda$ gesetzt ist, und die für $\lambda = 0$ in die erste Formel übergeht.

Der Gang der Rechnung ist naturgemäß der gleiche, wie bei Herrn C. Schmidt; durch Elimination von α und φ aus (2), (3), (4) ergibt sich zunächst:

$$n^2 \sin^2\beta = \frac{\sin^2\omega}{1 - 2\lambda\cos\omega + \lambda^2}. \quad \text{(I)}$$

Diese Beziehung ist identisch mit der dort abgeleiteten, wenn wir $\sin s$ durch λ ersetzen[1]). Die Bedingung, daß χ ein Maximum sein soll, liefert dann eine 2. Beziehung zwischen ω und β:

$$\frac{n^2}{2}\sin\beta\cos\beta = \frac{\sin\omega\cos\omega(1+\lambda^2) - 2\lambda\sin\omega\cos^2\omega + \lambda\sin^3\omega}{(1 - 2\lambda\cos\omega + \lambda^2)^2}. \quad \text{(II)}$$

Durch Division von (I) und (II) folgt die auch dort richtig angegebene Gleichung:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\sin\omega(1 - 2\lambda\cos\omega + \lambda^2)}{2[\cos\omega(1+\lambda^2) - \lambda\cos^2\omega - \lambda]}. \quad \text{(III)}$$

Aus der Beziehung $\beta = \frac{\chi + \omega}{2}$ bzw. der entsprechenden Gleichung für:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\operatorname{tg}\frac{\chi}{2} + \operatorname{tg}\frac{\omega}{2}}{1 - \operatorname{tg}\frac{\chi}{2}\operatorname{tg}\frac{\omega}{2}}$$

und ihrer Auflösung nach $\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}$ folgt dann aber die obige Gleichung:

$$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2} = \operatorname{tg}^3\frac{\omega}{2}\left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda}\right)^2.$$

Daß die sich aus dieser Formel ergebenden Werte für die Winkel beträchtlich, für n immerhin merklich von den nach der speziellen, nicht richtigen Formel berechneten unterscheiden, zeigt die folgende Gegenüberstellung:

$r = 9{,}2$,
$e = 77{,}5$,
$x = 26\frac{5}{8}{}^0 = 26^0\,37'\,30''$,

$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2} = \operatorname{tg}^3\frac{\omega}{2}$	$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2} = \operatorname{tg}^3\frac{\omega}{2}\left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda}\right)^2$,
$\frac{\omega}{2} = 31^0\,44'\,15''$,	$\frac{\omega}{2} = 27^0\,48'\,53''$,
$\beta = 45^0\,3'$,	$\beta = 41^0\,7'\,38''$,
$\varphi = 6^0\,23'\,54''$	$\varphi = 5^0\,59'\,43''$,
$\alpha = 69^0\,52'\,24''$	$\alpha = 61^0\,37'\,29''$
$n = 1{,}3267$.	$n = 1{,}3337$.

1) J. Würschmidt, Über die Brennkugel, Monatsh. f. d. naturw. Unterr. 4, 98—113, 1911.

1) Bei dem Klammerausdruck fehlt der Exponent 2, was offenbar ein Druckfehler ist.

Um die etwas langwierige Berechnung von $\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}$ aus dem Ausdruck (III) für $\operatorname{tg}\beta$ zu kontrollieren und zugleich zu vereinfachen, kann man gleich in (III) setzen:

$$\sin\omega = \frac{2x}{1+x^2},$$

$$\cos\omega = \frac{1-x^2}{1+x^2},$$

wobei $\operatorname{tg}\frac{\omega}{2} = x$. Man erhält so nach einigen Umformungen:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{x\cdot[1+\mu^2x^2]}{1-\mu^2x^4}, \qquad \text{(IIIa)}$$

wobei $\mu = \frac{1+\lambda}{1-\lambda}$ gesetzt ist. Dann folgt:

$$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2} = \frac{\operatorname{tg}\beta - x}{1+x\operatorname{tg}\beta} =$$

$$= \frac{x(1+\mu^2x^2) - x(1-\mu^2x^4)}{(1-\mu^2x^4)+x^2(1+\mu^2x^2)} =$$

$$= \frac{\mu^2x(x^2+x^4)}{1+x^2} = \mu^2x^3$$

und damit die obige Gleichung.

Der Versuch, n direkt aus ω zu berechnen, führt zu einem ziemlich komplizierten Ausdruck, auf dessen Wiedergabe verzichtet sei; es empfiehlt sich deshalb die allmähliche Berechnung der Winkel β, φ, α und hieraus von n, wie vorgeschlagen. Für die Praxis wäre natürlich auch eine graphische Darstellung recht bequem, wobei es genügt, stets dasselbe λ zu nehmen.

(Eingegangen 10. November 1922.)

Radioaktive Zerfallsprodukte in der Atmosphäre und die Wahrscheinlichkeit ihrer Herkunft von der Sonne.

II. Mitteilung[1]).

Von Hermann Bongards.

(Mit Tafel I u. II.)

Über eine Reihe von Beobachtungen des Gehalts der Erdatmosphäre an radioaktiven Substanzen vom Jahre 1913 habe ich an verschiedenen Stellen[2]) berichtet. Infolge der ungünstigen Zeitverhältnisse konnten die dort verschiedentlich entworfenen Pläne für die Fortführung solcher Beobachtungen mittels genauerer Methoden noch nicht ausgeführt werden. Entgegen der allgemein herrschenden Annahme, daß die radioaktiven Stoffe in der Atmosphäre der Erdrinde entstammten, habe ich[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß die in höheren Schichten der Atmosphäre nachgewiesenen Mengen namentlich der Radiumemanation in der Sonnenatmosphäre ihren Ursprung hätten. Es gelang mir damals nicht, von europäischen Observatorien photographische Aufnahmen der Sonne aus der in Frage kommenden Zeit zu bekommen. Erst neuerdings habe ich infolge des liebenswürdigen Entgegenkommens zweier amerikanischer Institute, des Mount Wilson Solar Observatory der Carnegie Institution und des Yerkes Observatory der Universität Chicago, eine Reihe von spektroheliographischen Aufnahmen der Sonnenoberfläche erhalten.

Es sind das Abbildungen aller derjenigen Stellen der Sonnenscheibe, welche die Kalziumlinie hell zeigen, d. h. Bilder, auf denen man nur den glühenden Kalziumdampf in der Sonnenatmosphäre sieht. Es ist fraglich, ob diese Kalziumwolken mit den Fackeln identisch sind oder nicht. Als sicher hat es sich herausgestellt, daß im allgemeinen die Kalziumwolken sich da befinden, wo Fackeln sind, und auch mit letzteren in ihrer Form sehr nahe übereinstimmen. Es scheint aber so, als wenn sich die leuchtenden Kalziumdämpfe zuweilen auch an Stellen zeigten, die frei von eigentlichen Fackeln sind. Hale hält die absolute Identität nicht für sicher und hat daher für die leuchtenden Wolken, Fleckchen und Adern, die seine Aufnahmen ergaben, den Namen Kalziumflocken eingeführt[2]).

Beim Yerkes Observatorium waren nur 5 Aufnahmen aus dem in Frage kommenden Abschnitt des Jahres 1913 vorhanden, nämlich vom 24. u. 27. Sept. je eine, vom 3. Okt. zwei und vom 11. Dez. eine. Dagegen waren beim Mount Wilson Observatorium Aufnahmen in solcher Zahl vorhanden, daß mir nur eine Auswahl kopiert werden konnte. Ich erhielt 15 Bilder vom 12.—16., 26., 27., 30. Sept., 2., 20. bis 23. Okt., 5. u. 7. Nov. 1913. Die ganze Beobachtungsperiode fällt in eine Zeit sehr geringer Sonnentätigkeit (Fleckenminimum zur Epoche 1913,6). Demgemäß waren größere Flockengebiete, die von der ziemlich einförmigen Fläche sich abhoben und längere Zeit

---

1) Vgl. diese Zeitschr. **21**, 141, 1920.
2) Die Arbeiten d. Kgl. Preuß. Aeron. Observ. Lindenberg im Jahre 1913, IX, 411, 1914; Meteorol. Zeitschr. **31**, 189, 1914; Meteorol. Zeitschr. **36**, 339, 1919; Umschau **19**, 348, 1915; Scientif. Amer. Suppl. 15. Jan. 1916; diese Zeitschr. **21**, 141, 1920.

1) Vgl. diese Zeitschr. **21**, 141, 1920.
2) Scheiner-Graff, Astrophysik. Leipzig 1922.

erhielten, auf den vorliegenden Aufnahmen kaum, Flecken überhaupt nicht zu erkennen. Nur auf einer Aufnahme des Yerkes Observatoriums vom 11. Dez. zeigen sich auf dem nördlichen Teil der Sonnenscheibe zwei auffallende Störungsgebiete, doch reichen die Beobachtungen des Emanationsgehalts nur bis zum 4. Dez., so daß ein Vergleich nicht möglich ist.

In vier Aufnahmen des Mount Wilson Observatoriums aus der Zeit zwischen dem 26. Sept. und 2. Okt. zeigt sich ein Gebilde von Kalziumflocken, das während seiner scheinbaren Wanderung über die Sonnenscheibe in einer Folge von Tagen immer wiederzuerkennen ist. Eine Reproduktion der vier in Frage kommenden Aufnahmen ist beigefügt. Am 26. Sept. ist am äußersten Ostrande der Sonne ein Gebiet hellerer Flocken sichtbar, das am folgenden Tage in seiner Struktur deutlicher zu erkennen ist. Eine spiralige Anordnung einzelner Flockengebilde fällt besonders ins Auge. Leider fehlen bei den Aufnahmen von Mount Wilson Angaben über die Himmelsrichtung und die Lage der Sonnenpole. Aus einer fast gleichzeitigen Aufnahme von Yerkes vom 27. Sept., auf der die Himmelsrichtungen angegeben waren, konnten dieselben auch für die Mount Wilson-Bilder ermittelt werden. Die Äquatorebene der Sonne scheint zu dieser Zeit etwa 7° im Sinne des Uhrzeigers gegen die auf manchen Bildern markierte Mittellinie geneigt zu sein. Das Störungsgebiet liegt also offenbar in nächster Nähe des Sonnenäquators. Am 30. Sept. befindet sich die Gruppe fast in der Mitte der Sonnenscheibe. Die Aufnahme an diesem Tage ist — wohl infolge atmosphärischer Trübung — weniger deutlich. Vom 29. Sept. und 1. Okt. waren Aufnahmen nicht vorhanden — vermutlich infolge zu starker Bewölkung. Die Aufnahme vom 2. Okt. zeigt die Flockengruppe auf der westlichen Sonnenhälfte etwas südlich der (hier nicht markierten) Mittellinie. Auf einer hier nicht wiedergegebenen Aufnahme von Yerkes vom 3. Okt. ist die Gruppe ebenfalls noch deutlich zu erkennen.

Ziehen wir nun die Beobachtungen des Radium-Emanationsgehalts der Luft bis zu etwa 2500 m Höhe zum Vergleich heran, die in der gleichen Zeit im Jahre 1913 in Lindenberg angestellt worden sind, und deren Ergebnisse ich in der ersten Mitteilung[1]) graphisch dargestellt habe! Den zahlenmäßigen Verlauf des Emanationsgehalts in statischen Einheiten des gemessenen Sättigungsstroms pro cm² gibt für die in Frage kommenden Tage die folgende Tabelle:

Tag	Beobachtungszeit	Sättigungsstrom st. E.
Sept. 25.	6,43—9,21 a. m.	$5{,}05 \cdot 10^{-6}$
„ 26.	6,35—8,46 „	6,78 „
„ 27.	6,36—9,32 „	6,78 „
„ 27.	1,55—4,17 p. m.	6,78 „
„ 28.	keine Beobachtung	
„ 29.	6,38—9,21 a. m.	15,24 „
„ 30.	6,48—9,15 „	22,30 „
Okt. 1.	6,52—9,28 „	12,34 „
„ 2.	9,57—10,22 „	8,81 „

Wir sehen hier ein recht ausgeprägtes Maximum am 30. Sept., d. h. an dem Tage, an dem die Kalziumflockengruppe sich etwa in der Mitte der Sonnenscheibe befindet. Wenn man unter der obigen Annahme einer Neigung der Äquatorebene gegen die Mittellinie um 7° ein Gradnetz auf der Sonnenscheibe entwirft, so liegt der Westrand des Störungsgebietes am 26. Sept. 7^h,22 P.S.T. (Pacific Standard Time) bei etwa 56° östlich vom Mittelmeridian der Sonnenscheibe, etwa 4° nördlich vom Äquator; am 2. Okt. 7^h,35 P.S.T. liegt der Westrand des auf diesem Bilde erkennbaren Flockengebietes bei etwa 24° westlicher heliozentrischer Länge. Das Störungsgebiet hat also in 6 Tagen 80° zurückgelegt. Das entspricht einer synodischen Umlaufzeit von 27 Tagen, einer siderischen von 25 Tagen, stimmt also recht gut mit der Rotationsdauer überein, die die bisherigen Beobachtungen für die äquatornahen Breiten der Sonne ergeben haben. An der Identität der betrachteten Störungsgebiete an den verschiedenen Tagen ist also trotz des Fehlens von Aufnahmen an mehreren Tagen nicht zu zweifeln. Der Westrand des Störungsgebietes muß nach dieser Rechnung den Mittelmeridian der Sonnenscheibe am 30. Sept. passieren. Die Beobachtung des Maximums des Emanationsgehalts bezieht sich ebenfalls auf den 30. Sept. Die zeitliche Übereinstimmung ist also ausgezeichnet.

Maxima des Emanationsgehalts an anderen Tagen, von denen Kalziumflockenbilder mir zugänglich waren, fallen auf den 15. Sept. und 22. Okt. In der Nähe dieser beiden Tage sind besonders auffällige Flockengruppen, die sich längere Zeit in so wenig veränderter Form erhalten, daß ihre Identität einwandfrei festzustellen wäre, nicht vorhanden. Insbesondere ist das am 22. Okt. nicht der Fall, an dem das absolute Maximum des Emanationsgehalts mit $25 \cdot 10^{-6}$ st. E. des Sättigungsstroms pro cm² gemessen wurde. Allerdings schießt dieses Maximum so steil aus den nahe dem Mittelwerte liegenden Werten der Nachbartage

1) Diese Zeitschr. **21**, 141, 1920.

empor, daß man sehr wohl vermuten kann, daß, wenn es in Zusammenhang mit einer Erscheinung an der Sonnenoberfläche steht, diese Erscheinung von kurzer Dauer gewesen sein muß. Vom 6. November, an dem ein abnorm tiefes Minimum des Emanationsgehalts beobachtet wurde ($0{,}54 \cdot 10^{-6}$ st. E.), war keine Aufnahme vorhanden.

Wenn also dieser eine Fall vom 30. Sept. auch nicht als beweisend für den Zusammenhang des Emanationsgehalts der Atmosphäre mit Erscheinungen auf der Sonne gelten kann, so wird doch der Grad der Wahrscheinlichkeit dieser aus allerlei Anzeichen vermuteten Beziehung wesentlich erhöht. Die im Jahre 1913 verwendeten Beobachtungsmethoden hatten nur den Charakter von Vorversuchen. Der Krieg unterbrach den Ausbau dieser Versuche und erst bei der Bearbeitung im Jahre 1919 drängte sich mir die Vermutung auf, daß die Emanationsmengen, die in größeren Höhen der Atmosphäre beobachtet werden, kosmischen Ursprungs wären. Leider ist es mir seither infolge der Ungunst der Zeiten noch nicht gelungen, weitere Beobachtungen auf Grund exakter Methoden anzustellen. Die Schwierigkeiten methodischer Art sind nicht derart, daß sie nicht zu meistern wären. Im Flugzeug hat sich inzwischen ein ideales Mittel für derartige Untersuchungen in größeren Höhen entwickelt und seine Verwendbarkeit für aerologische Beobachtungen einwandfrei erwiesen. Die schon bekannten und am Erdboden erprobten Meßmethoden des Emanationsgehaltes -- einerseits durch Absorption der Emanation in Kokosnußkohle, andererseits durch Mengenbestimmung ihrer elektrisch geladenen Zerfallsprodukte — lassen sich unschwer der Beobachtung im Flugzeug[1]) anpassen.

Eine Reihe solcher Höhenbeobachtungen in Verbindung mit gleichzeitigen spektroheliographischen Aufnahmen der Sonne dürfte wohl imstande sein, die Frage zu entscheiden, ob ein Zusammenhang zwischen Emanationsgehalt der Atmosphäre und solaren Erscheinungen besteht.

Wenn bisher nur von Aufnahmen im Licht der Kalziumlinien die Rede war, so hat das seinen Grund nicht darin, daß diese Linien etwa für die vorliegenden Untersuchungen am geeignetsten waren. Der Grund ist lediglich der, daß Aufnahmen mit diesen Linien des Sonnenspektrums bei weitem am häufigsten gemacht werden. Eine wesentlich deutlichere Beziehung dürfte sich ergeben, wenn man etwa die Spektroheliogramme im Lichte einer Heliumlinie aufnähme. Heliumkerne werden als α-Strahlen von der Mehrzahl der radioaktiven Elemente gebildet, und wo Radium und seine Zerfallsprodukte auftreten, wird immer Helium nachzuweisen sein. Die Wahl der geeignetsten Linie wird aber wohl in der Hauptsache von der Technik spektroheliographischer Aufnahmen abhängig zu machen sein.

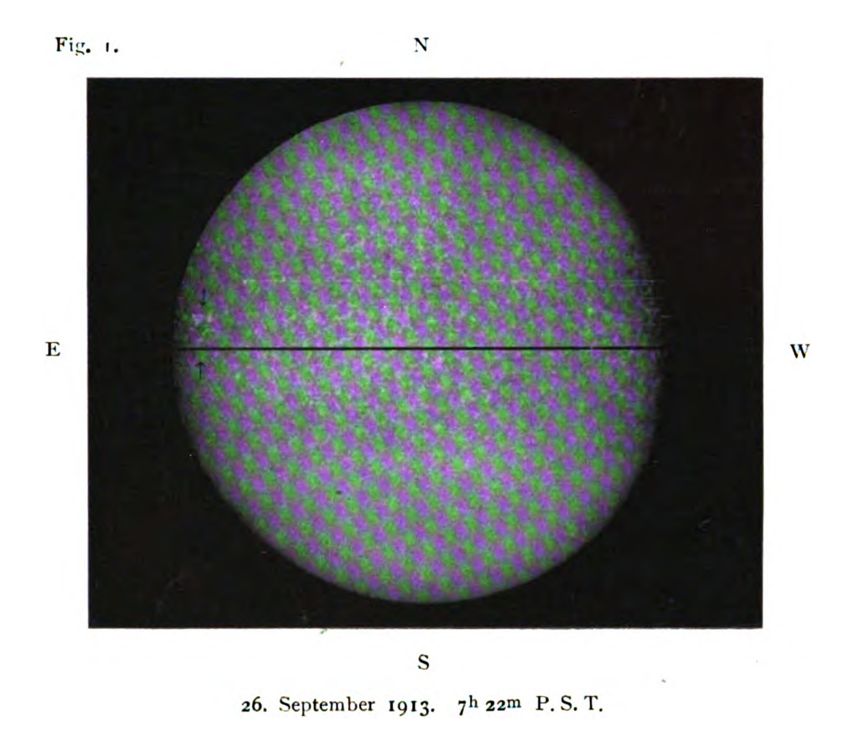
Es ist allerdings nicht zu erwarten, daß derartige Parallelbeobachtungen atmosphärischer Radioaktivität und solarer Erscheinungen imstande sind, den einwandfreien Nachweis einer Korpuskularstrahlung zu erbringen, zumal es wohl nicht angeht, die Emanationsmessungen in Höhen auszuführen, die jede Möglichkeit einer Herkunft der Emanation vom Boden ausschließt. Der exakte Nachweis wird wohl nur durch Messung der Strahlungsenergie möglich sein. Zu diesem Zwecke wären noch neue, empfindliche Methoden auszuarbeiten zum Nachweis einer korpuskularen Strahlung, deren Träger keine elektrische Ladung besitzen. Denn wenn auch die Atomkerne an ihrem Ursprungsort elektrisch geladen sind und einem elektrischen Feld ihre Geschwindigkeit verdanken, so zeigen doch die Untersuchungen an Kanalstrahlen, daß im Gegensatz zu Elektronenstrahlen die Atomstrahlen die Eigenschaft besitzen, unter gewissen Bedingungen ihre anfangs positive Ladung zu neutralisieren oder gar sie in negative zu verwandeln. Bei elektrisch neutralen Korpuskeln versagen die empfindlichen elektrischen Methoden des Nachweises, über die wir verfügen. Vielleicht sind aber derartige Korpuskularstrahlen mit pyrheliometrischen und bolometrischen Methoden nachzuweisen. Dazu wäre es allerdings notwendig, einige Voraussetzungen fallen zu lassen, die bisher scheinbar immer noch gemacht werden, wie ich der zusammenfassenden Darstellung von Dorno[1]) entnehme, in der er[2]) ausführt: „Um nicht nur die Energieverteilung, sondern auch die Energie jedes beliebigen Spektralteils in absolutem Maß festzustellen, bedarf es der gleichzeitigen Messung der Gesamtenergie nach der pyrheliometrischen Methode, und der Gleichsetzung der nach ihr erhaltenen Anzahl Grammkalorien pro Minute und Quadratzentimeter mit der von der gesamten Energiekurve umschriebenen Fläche." Dieses Verfahren setzt voraus, daß korpuskulare Strahlungsenergie an der pyrheliometrisch gemesse-

1) Meteorol. Zeitschr. **36**, 339, 1919.

1) Dorno, C., Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung. Braunschweig 1919.
2) a. a. O. S. 12.

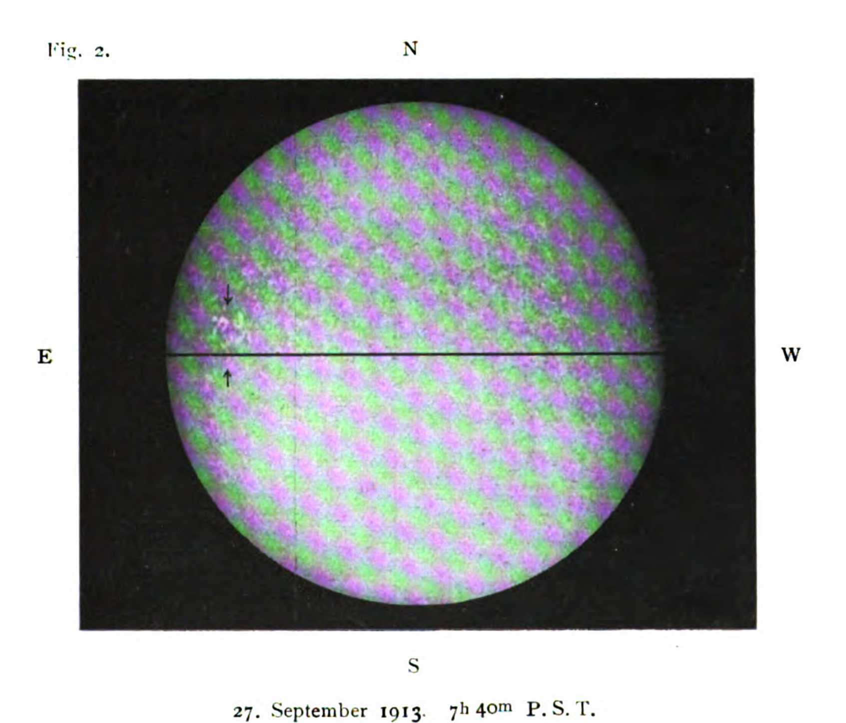


Fig. 1.



26. September 1913. $7^h\ 22^m$ P. S. T.

Fig. 2.



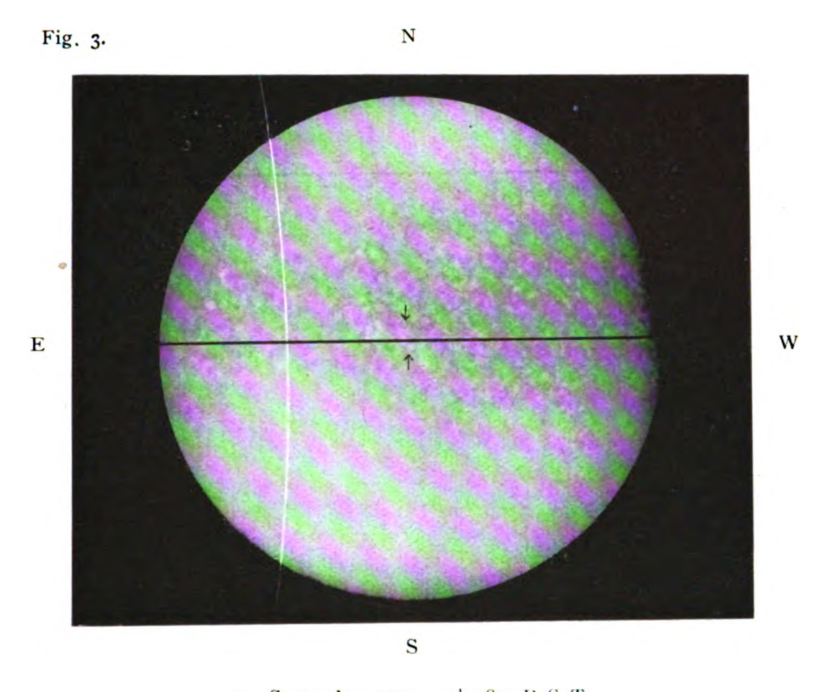
27. September 1913. $7^h\ 40^m$ P. S. T.

Aufnahmen des Mount Wilson Solar Observatory.

H. Bongards, Radioaktive Zerfallsprodukte in der Atmosphäre und die Wahrscheinlichkeit ihrer Herkunft von der Sonne.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Fig. 3.



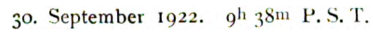
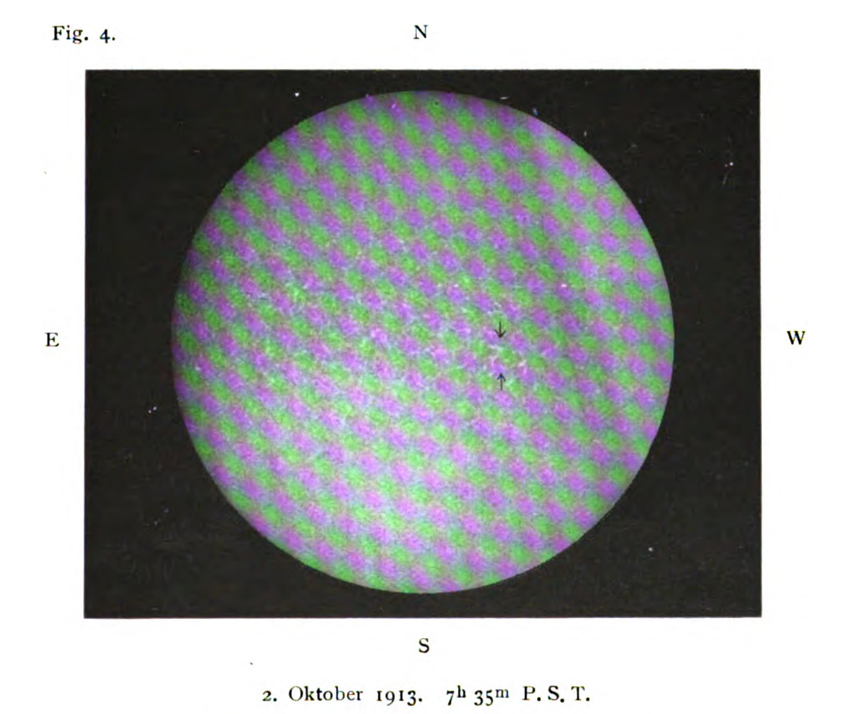

30. September 1922. $9^h\ 38^m$ P. S. T.

Fig. 4.



2. Oktober 1913. $7^h\ 35^m$ P. S. T.

Aufnahmen des Mount Wilson Solar Observatory.



nen Gesamtenergie keinen Anteil hat. Vielleicht gelingt der Nachweis korpuskularer Strahlung, wenn man diese Voraussetzung aufgibt. Ich möchte fast vermuten, daß die Diskrepanz zwischen den Angaben des Ångströmschen Kompensationspyrheliometers und denen des Abbotschen Water-flow-Pyrheliometers nicht allein dem von Dorno[1]) angeführten Grunde zuzuschreiben ist, sondern daß auch das verschiedene Absorptionsvermögen beider Apparate für korpuskulare Strahlung dabei eine Rolle spielt.

An der Tatsache, daß die Sonne korpuskulare Strahlung aussendet, besteht ja wohl heute kein Zweifel mehr. Dagegen ist die Frage, ob es sich um negative oder positive Strahlen handelt, noch ebensowenig geklärt, wie ihre Reichweite in der Atmosphäre. Die Möglichkeit, daß Korpuskularstrahlen, deren Träger Atomkerne oder Atome sind, auch in die unteren Schichten der Atmosphäre eindringen können, ist jedenfalls nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. In bezug auf die Theorie des Polarlichts berechnet R. Swinne[2]) die Höhen in der Atmosphäre, bis zu der α-Strahlen bei senkrechtem Einfall vordringen können, und findet einen Wert von etwa 200 km über der Erdoberfläche; für Wasserstoffatomkerne, die durch den Aufprall der α-Teilchen in Bewegung gesetzt werden, berechnet er eine Reichweite bis zu 80 km Höhe. Nimmt man an, daß Emanationsteilchen von einer mehr als 55 mal so großen Masse und gleicher Ladung wie ein α-Teilchen von der Sonne mit gleicher Anfangsgeschwindigkeit ausgeschleudert werden, so ergibt eine rohe Überschlagsrechnung Reichweiten bis etwa 50 km. Teilchen, die auf dem Wege Sonne—Erde ihre Ladung neutralisiert haben, würden noch wesentlich tiefer in die Atmosphäre eindringen können, und die durch Atomzertrümmerung ausgelöste Sekundärstrahlung würde wohl auch noch bis zur Erdoberfläche durchdringen können. Man wird also auch bei Messung der Strahlungsenergie am Boden nicht ohne weiteres annehmen dürfen, daß korpuskulare Strahlung keinen Anteil daran hat.

Die Bedeutung eines Nachweises des solaren Ursprungs radioaktiver Stoffe in der Erdatmosphäre kann nicht leicht überschätzt werden. Fragen der Luft- und Gewitterelektrizität können auf diesem Wege klargestellt werden. Die Zunahme der durchdringenden Strahlung mit der Höhe von etwa 3000 m ab, die einwandfrei festgestellt ist, läßt sich zwanglos erklären, wenn in größeren Höhen ein stärkerer Emanationsgehalt festgestellt wird, ohne daß man, etwa mit A. Gockel[1]) ein in der Atmosphäre enthaltenes, bis jetzt unbekanntes, sehr leichtes radioaktives Gas annehmen müßte, dessen Existenz schon aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich ist, weil allen bekannten radioaktiven Elementen ein recht hohes Atomgewicht zukommt. Für die Theorie der Ausbreitung elektrischer Wellen lassen solche Messungen Ergebnisse erwarten, die der radiotelegraphischen Praxis — auch durch die Feststellung der Ursachen atmosphärischer Störungen — unmittelbar nützen können. Die enge Beziehung des Emanationsgehalts zu Luftdruckänderungen, die als sichergestellt gelten kann, und die Bedeutung der Zerfallsprodukte der Emanation als Kondensationskerne versprechen einen nicht unerheblichen Fortschritt in der aerophysikalischen Erkenntnis und einen unmittelbaren Nutzen für die Wettervorhersage. Für die Erforschung der Vorgänge auf der Sonne endlich wird es nicht ohne Bedeutung sein, wenn man dabei die empfindlichsten Methoden anwenden kann, die wir zum Nachweis einer Substanz in der Physik kennen, um Beziehungen irdischer Erscheinungen zu solaren Vorgängen festzustellen.

1) Dorno, a. a. O. S. 29.
2) Swinne, diese Zeitschr. **17**, 531, 1916.

1) Diese Zeitschr. **16**, 345—352, 1915.

Hamburg-Großborstel, den 29. November 1922.

(Eingegangen 1. Dezember 1922.)

Über die scheinbare Frequenzabhängigkeit des elektrischen Elementarquantums bei Schroteffektmessungen.

(Bemerkung zu dem physiologischen Deutungsversuch von R. Fürth.)

Von W. Schottky.

Wie schon in der Leipziger Diskussion bemerkt (diese Zeitschr. **23**, 438, 1922), erschien mir der interessante von Herrn Fürth unternommene Versuch (diese Zeitschr. **23**, 354, 1922), die starken von uns beobachteten scheinbaren Schwankungen des Elementarquantums mit der Frequenz auf physiologische Ursachen zurückzuführen, deshalb wenig aussichtsreich, weil wir in Wirklichkeit weit oberhalb der Hörschwelle des Telephons gearbeitet haben, während Herr Fürth, um die Größenordnung der Schwankungen durch eine Frequenzabhängigkeit der Hörschwelle des benutzten Telephons erklären zu können, von der Annahme ausgehen mußte, daß die abgehörte

Amplitude im Mittel nur etwa das 4fache der Schwellenamplitude betrug.

Im Anschluß an die Diskussionserwiderung von Herrn Fürth, der feststellte, daß der physiologische Effekt in großer Entfernung von der Reizschwelle keineswegs verschwindet, möchte ich hier zur weiteren Klärung der Angelegenheit kurz das vorläufige Ergebnis einer inzwischen erfolgten brieflichen Diskussion mitteilen. Danach hat Herr Fürth recht, wenn er die Notwendigkeit einer wichtigen systematischen frequenzunabhängigen physiologischen Korrektion auch in beliebig großer Entfernung von der Reizschwelle behauptet; andererseits bestätigt sich aber meine Vermutung, daß die Möglichkeit einer Erklärung der Frequenzschwankungen des scheinbaren Elementarquantums auf Grund einer Frequenzabhängigkeit der Hörschwelle tatsächlich an die Annahme gebunden ist, daß man nicht zu weit von der Hörschwelle des Telephons entfernt arbeitet. Nun haben wir einen 200 Ω-Hörer benutzt und hatten[1]) am ersten Gitter unserer Vierfachkaskade, wie sich durch Vergleich mit der Normaltonquelle ergab, Spannungen von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Volt. Die Verstärkung pro Röhre liegt bei beiden benutzten Verstärkerkaskaden für alle Frequenzen und Röhren zwischen 7 und 12, wir hatten also am Gitter der letzten Röhre mindestens (effektive) Spannungsamplituden von $7^3 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$ Volt. Zu einer solchen Gitteramplitude gehört bei Röhren der benutzten Type (A-Rohr) bei einem Widerstand von 600 Ω an der Ausgangsseite (entsprechend der ungefähren Impedanz des benutzten Hörers) eine Spannungsschwankung von der 0,2- bis 0,3-fachen Größe der Gitterschwankung. Die Spannungsschwankung V am Hörer wird also für den Vergleichston:

$$V > 0{,}2 \cdot 7^3 \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 68{,}6 \cdot 3 \cdot 10^{-6} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Um den Fürthschen Erklärungsversuch zu rechtfertigen, hätten wir, unter Benutzung eines 4780 Ω-Hörers, beispielsweise bei $\omega = 4000$ etwa $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Volt haben müssen, da Herr Fürth die Reizschwelle V_0 eines solchen Hörers bei $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ Volt[2]) findet und das Verhältnis $\frac{V}{V_0} = 1{,}8$ angenommen hat[3]). Nimmt man die Impedanz eines 4780 Ω-Hörers zu etwa 8000 Ω an, so ergibt sich als Verhältnis der unserem Telephon wirklich zugeführten zu der von Herrn Fürth geforderten Leistung in diesem Falle der Betrag

$$\frac{(2 \cdot 10^{-4})^2}{600} : \frac{(3{,}4 \cdot 10^{-6})^2}{8000} = 6{,}7 \cdot 10^{-11} : 1{,}4 \cdot 10^{-15} = 48\,000 : 1.$$

Nimmt man die Hörer in ihrem mechanischen Teil als ungefähr gleichwertig an, so würde daraus folgen, daß die von uns abgehörten Schallenergien über 40000 mal größer waren als Herr Fürth angenommen hat. In den Amplituden gibt das etwa das Verhältnis 200 : 1, und im Verhältnis von beobachteten Amplituden zu Schwellenamplituden das Verhältnis 400 : 1 statt 2 : 1, womit wohl der Schluß auf eine nichtphysiologische Ursache der beobachteten Schwankungen seine Bestätigung findet.

Abgesehen von dieser Rechnung zeigt übrigens schon der subjektive akustische Befund, daß wir uns weit über der Reizschwelle befunden haben. Der Vergleichston und der Schroteffektton waren noch hörbar, wenn man im Zimmer — also keineswegs akustisch geschützt — den Hörer weit vom Ohr entfernt hielt, während die Fürthschen Reizschwellenuntersuchungen in geschlossener Kabine, mit ausgeruhtem Ohr, angestellt wurden.

Im übrigen sei bei der Gelegenheit noch bemerkt, daß meine letzte Annalenveröffentlichung („Zur Berechnung und Beurteilung des Schroteffektes". Ann. d. Phys. **68**, 174, 1922) die Korrektur der Rechnungen meiner ersten Arbeit (Ann. d. Phys. **57**, 541, 1918) nunmehr wohl vollständig und richtig enthält und daß auch die Fig. 2 von Herrn Fürth (diese Zeitschr. **23**, 356, 1922) dementsprechend zu verbessern ist. (Vgl. diese Zeitschr. **23**, 432, 1922.)

Zusammenfassung.

Die subjektiv akustische Vergleichsmeßmethode des Schroteffektes, sofern sie zu mehr als größenordnungsmäßigen Feststellungen brauchbar ist und herangezogen werden soll, verlangt eine physiologische Korrektion, die unter der Annahme, daß der Mittelwert des Reizes gemessen wird, von R. Fürth berechnet ist und das bisher errechnete scheinbare Elementarquantum für alle Frequenzen vergrößern würde. Zur Erklärung der beobachteten starken Frequenzabhängigkeit des scheinbaren Elementarquantums erscheint diese Theorie jedoch nicht geeignet,

1) C. A. Hartmann, Ann. d. Phys. **65**, 71, 1921.

2) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Fürth sind in seiner Fig. 5 (S. 360 a. a. O.) die Ordinaten in 10^{-6} Volt angegeben.

3) Dies ist allerdings der kleinste vorkommende Wert dieses Verhältnisses. Einigermaßen merkliche Beeinflussungen durch V_0 finden noch bis $\frac{V}{V_0} \sim 8$ statt.

da sie ca. 100 mal zu kleine Tonintensitäten voraussetzt. Der beobachtete Frequenzgang scheint also doch eine physikalische Ursache zu haben; objektive Vergleichsmessungen sind zur weiteren Klärung der Frage anzustreben.

(Eingegangen 6. Dezember 1922.)

BESPRECHUNGEN.

W. Blaschke, Vorlesungen über Differentialgeometrie und geometrische Grundlagen von Einsteins Relativitätstheorie. I. Elementare Differentialgeometrie. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendungsgebiete, Bd. I). gr. 8⁰. X u. 230 S. Mit 38 Textfig. Berlin, Julius Springer. 1921. Geh. M. 69.—, gebunden M. 81.—

Die moderne Entwicklung der allgemeinen Relativitätstheorie hat die Differentialgeometrie sehr viel mehr als früher in den Interessenkreis des theoretischen Physikers hineingezogen; schließen sich doch ihre Begriffsbildungen aufs engste an die in dieser mathematischen Disziplin entwickelten Ideen an und ordnen sich ihnen bei hinreichend allgemeiner Auffassung geradezu ein. Wir haben in der mathematischen Literatur bisher kein Lehr- oder Handbuch, das dem Bedürfnis des Physikers nach Orientierung mit diesem Endziel entgegenkommt, und man wird daher auch von physikalischer Seite her das Erscheinen der Blaschkeschen Vorlesungen über Differentialgeometrie begrüßen, die, wie ihr Titel zeigt, auch dieses moderne Interesse berücksichtigen wollen.

Der zunächst vorliegende erste Band behandelt die elementare Differentialgeometrie. Man findet hier also in erster Linie eine Darstellung der Theorie der Kurven (Kap. I) und Flächen (Kap. III) im dreidimensionalen Raume sowie der Gaußschen Geometrie auf einer Fläche als Lehre von den „inneren" Maßverhältnissen der Fläche, unabhängig von denen des umgebenden Raumes (Kap. IV). Die Darstellung folgt naturgemäß im wesentlichen den klassischen Wegen; der physikalisch vorgebildete Leser wird wohl angenehm empfinden, daß in Worten wie Formeln die Vektorsprache konsequent verwendet wird. Das Charakteristische dieses Bandes aber ist, daß neben diesen, in älteren Lehrbüchern fast ausschließlich zur Geltung kommenden Fragen der „Differentialgeometrie im Kleinen" ein ganz wesentlicher Teil Problemen der „Differentialgeometrie im Großen" gewidmet ist; hierunter versteht man Eigenschaften geometrischer Figuren in ihrer ganzen von vornherein gegebenen Ausdehnung, während jene Aussagen (z. B. die der Krümmungstheorie) sich nur auf hinreichend klein begrenzte Stücke von Kurven und Flächen beziehen. Solche Probleme „im Großen", zum Teil schon sehr alten Fragestellungen entspringend, haben in neuerer Zeit die Mathematiker vielfach beschäftigt, da sie methodisch, wie in ihren Resultaten von großem Reiz sind; manche dürften auch vom Standpunkte der Anwendungen von Interesse sein. Hierhin gehört z. B. der Satz von der Starrheit der Kugelfläche als Ganzes (die ganze Kugelfläche kann nicht stetig und längentreu auf eine andere singularitätenfreie geschlossene Fläche abgebildet werden) und ähnliche Sätze für geschlossene konvexe Flächen (Eiflächen), die man nebst einer Auswahl weiterer interessanter Probleme dieser Art in Kap. V findet. Ferner gehört zum Teil dahin die große Gruppe der Extremumsaufgaben der Kurven- und Flächentheorie, die in Kap. II und VI eingehend behandelt ist; es sei nur auf das Isoperimeterproblem bei Kreis und Kugel, Sätze über Raumkurven konstanter Krümmung, die berühmten Probleme über Minimalflächen hingewiesen. Den Schluß des Bandes (Kap. VII) bildet ein Abriß der Liniengeometrie, die auf Grund von Studys Übertragungsprinzip (Abbildung der Geraden des Raumes auf Punktepaare der Kugel unter Verwendung eines Kalkuls mit komplexen Vektoren) dargestellt wird.

Es ist hier nicht der Ort, näher auf den reichen mathematischen Inhalt des Bandes einzugehen, der auf der Höhe der modernen Forschung des Faches steht. Hervorzuheben ist, daß es auch dem Nichtfachmann eine sehr anregende und verständliche Einführung und einen weitgehenden Überblick zu bieten geeignet ist; an manchen Stellen freilich möchte man zu diesem Ende eine weniger weit getriebene Knappheit der Darstellung wünschen. Die vielfach eingestreuten literarischen Nachweise und historischen Notizen sind sehr zu begrüßen; nur findet sich in historischen Stimmungsbildern und Bemerkungen zu Bezeichnungen und Namen mitunter eine für die Schilderung des mathematischen Milieus nicht erforderliche Weitschweifigkeit, die von jener Knappheit im mathematischen Teil sehr abweicht.

Besonders hervorgehoben seien noch die sehr wertvollen Zusammenstellungen von Aufgaben und über das behandelte Material hinausgehenden Lehrsätzen am Schluß der einzelnen Kapitel.

Das Buch stellt, von der Verlagsbuchhandlung aufs sorgfältigste ausgestattet, einen vielversprechenden Anfang einer neuen von R. Courant gemeinsam mit Blaschke, Born, Runge herausgegebenen Sammlung dar, die die einzelnen mathematischen Disziplinen unter besonderer Berücksichtigung der Anwendungen behandeln will. E. Hellinger.

K. Graff, Astrophysik. Dritte völlig neubearbeitete Auflage von J. Scheiner. Populäre Astrophysik, von Prof. Dr. K. Graff. 8⁰. VIII u. 459 S. Mit 17 Tafeln u. 254 Figuren im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1922. Geheftet M. 125.—, geb. M. 145.—.

Mit der Neubearbeitung der bekannten Scheinerschen populären Astrophysik hat sich Herr Prof. Graff unzweifelhaft ein großes Verdienst erworben. In dem letzten Dezennium hatten sich mit den großen Umwälzungen in der Physik die Ziele und Arbeitsmethoden der Astrophysik so stark geändert und die erlangten Resultate so gehäuft, daß sich auch bei den Fachleuten das Fehlen einer zusammenhängenden Darstellung stark fühlbar machte. Die Scheinersche

Astrophysik war bewußt nur für den gebildeten Laien geschrieben und war dadurch von Anfang an in einen zu großen Abstand von der sich rasch weiter entwickelnden Wissenschaft geraten. Die neue Graffsche Ausgabe will nicht mehr populär im gewöhnlichen Sinne des Wortes sein. Dabei vermeidet sie es doch, ein nur dem Fachmanne verständliches Werk zu bilden, so daß es jeder Liebhaber der Astronomie und jeder Physiker mit Erfolg benutzen wird. Da jetzt öfters als früher in dem Verhältnisse zwischen Astronomie und Physik die erstere der gebende Teil ist, werden die Physiker häufig gezwungen sein, zu vorliegendem Bande zu greifen.

Das Buch zerfällt in 2 Hauptteile: „Die astrophysikalischen Forschungsmethoden“, in dem die physikalischen und physiologischen Grundlagen, die Spektralanalyse, die Photometrie, die Himmelsphotographie besprochen werden, und: „Die Ergebnisse der astrophysikalischen Forschung“, die Sonne, die Planeten, Monde und Kometen und endlich die Fixsterne, Nebelflecke und Sternhaufen behandelnd. Ein ausführliches Eingehen auf die einzelnen Abschnitte verbietet der Raum. Die Darstellung ist durchweg klar und gibt da, wo sie nicht erschöpfend sein kann durch Literaturnachweise, die vielleicht stellenweise reichlicher hätten sein können, die Möglichkeit, sich leicht weiter zu unterrichten. Die enge Verknüpfung zwischen Astrometrie und Astrophysik zeigt sich fast in jedem Abschnitte und wenn gelegentlich auch rein astrometrische Fragen mitbehandelt werden (wie z. B. das Ausmessen von Sternorten aus Sternaufnahmen) so ist dies kein Fehler. Daß die vorliegende mit vielen guten Illustrationen versehene Neubearbeitung auf 459 statt auf 718 Seiten wie die erste Auflage ihren wesentlich reicheren Inhalt darbietet, mag auch als Erfolg des Herausgebers und des Verlages erwähnt werden.

B. Meyermann.

Le Vicomte Haldane, Le Règne de la Relativité. Traduction française par H. de Varigny. gr. 8⁰. XXVI et 590 pages. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1922. Broché fr. 30.—.

In dem in französischer Übersetzung vorliegenden Werke beschäftigt sich Lord Haldane, der englische Staatsmann, der bekanntlich zugleich auch ein Gelehrter von Ruf ist, vom philosophischen Standpunkte aus mit dem Prinzip der Relativität. Er faßt dasselbe hier in einem sehr allgemeinen Sinne auf, so daß das physikalische Relativitätsprinzip lediglich einen allerdings sehr bedeutsamen Sonderfall darstellt. Indem der Verfasser nämlich allgemein die Relativität der Wirklichkeit in bezug auf die Art der Erkenntnis betrachtet, findet er die so verstandene Relativität in mannigfaltigster Weise auf den Gebieten der Kunst, der Wissenschaft, des rechtlichen, staatlichen und religiösen Lebens wieder. So ist denn der größte Teil des Buches allgemeinen philosophischen Erörterungen gewidmet, und nur im ersten Teile (S. 45—203) wird auch die physikalische Relativität behandelt. Die Darstellung derselben erfolgt ohne irgendwelche Benützung der mathematischen Formelsprache und gibt nur in andeutender Weise die wichtigsten Grundgedanken wieder. Diesen physikalischen Abschnitt hat der Verfasser, wie er mitteilt, in der für die Übersetzung benutzten dritten englischen Auflage, die Mitte 1921 nur wenige Monate nach der ersten erschienen ist, auf Grund von Unterredungen weitgehend geändert, die er inzwischen mit Einstein selbst in London gehabt hatte. Doch braucht Lord Haldane trotzdem, wie er selbst hervorhebt, seine eigene Ausdrucksweise, nicht diejenige Einsteins. Obwohl das Buch also nicht als ein physikalisches Werk angesehen werden kann, wird es auch für den Physiker von Interesse sein.

F. Jüttner.

K. Bangert, Maße und Maßsysteme mit besonderer Berücksichtigung der Elektrotechnik. gr. 8⁰. 110 S. Leipzig u. Frankfurt a. M., Kesselringsche Hofbuchhandlung (E. v. Mayer). 1922. Pappband M. 22.50.

Das vorliegende Buch befaßt sich mit der Ableitung und der eingehenden Behandlung der Dimensionen einer umfassenden Zahl von physikalischen Begriffen. Der gesamte Stoff wird zerlegt in die Grundeinheiten der Mechanik, in die elektrischen und magnetischen Masse, in die beleuchtungstechnischen Einheiten und die radioaktiven Maße. Außerdem ist ein Abschnitt, welcher andere als die gebräuchlichen Maßsysteme behandelt, eingeschoben.

Der Verf. hat besonderen Wert darauf gelegt, den Überblick über die Zusammenhänge der Maßsysteme durch die knappe Herleitung der wichtigsten physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten zu ermöglichen. Tabellen und Zahlenbeispiele, wie die Aufführung der wichtigsten Literaturzitate, machen das Buch nicht nur für Lehrzwecke, sondern auch besonders zum praktischen Gebrauch geeignet. Diese Vorzüge werden unterstützt durch den geringen Umfang und die inhaltsreiche kurzgefaßte Form der Darstellung, welche das Nachschlagen in umfangreichen Lehrbüchern und Kompendien erspart.

A. Goetz.

P. Gruner, Leitfaden der geometrischen Optik. 4⁰. 148 S. Mit 100 Fig. Bern, Paul Haupt. 1921. M. 24.—

Das Buch ist als Einführung in das Gebiet der geometrischen Optik gedacht. Es will in gedrängter Form, leicht verständlich, doch in exakt wissenschaftlicher Weise eine solide Grundlage zum Verständnis der optischen Instrumente geben, ohne auf weitläufige Einzelfragen einzutreten.

Nach kurzen Ausführungen zum Brechungsgesetz wird die Geometrie des zentrischen Linsensystems gründlich behandelt. In einem Abschnitt über die physikalische Verwirklichung der optischen Abbildung sind die Linsenfehler besprochen. Die photometrischen Gesetze bei der optischen Abbildung, dann der Einfluß der Blenden auf Schärfe und Tiefe des Bildes sind ausführlich dargestellt.

Eine knappe Darstellung der Wellenlehre des Lichtes, der Interferenz und Beugung führt zum Begriff des Auflösungsvermögens.

Im letzten Drittel des Buches werden die optischen Instrumente (unter anderm Brille, photographisches Objektiv, Fernrohr und Mikroskop) rechnerisch behandelt.

Das Buch ist zum Studium, namentlich solchen Studierenden, die sich auf den Geometer- oder Ingenieurberuf vorbereiten, sehr zu empfehlen.

P. Scherrer.

M. v. Laue, Das physikalische Weltbild. 8⁰. 25 S. Karlsruhe i. B., Druck und Verlag C. F. Müllersche Hofbuchhandlung m. b. H. 1921. M. 4.80.

Die kleine Schrift stellt den Abdruck eines Vortrages dar, den der Verfasser auf der Kieler Herbst-



woche 1911 gehalten hat. Nach kurzem Überblick über die durch Einsteins Lehre geschaffenen Umwälzungen in unseren Anschauungen über die Grundlagen der Mechanik und Elektrodynamik geht der Vortragende näher ein auf die großen Erfolge der Atomphysik im Zusammenhange mit dem Bohrschen Atommodell. Die Darstellung bleibt auch dort, wo Einzelergebnisse der Forschung besprochen werden, so klar und leicht verständlich, daß jeder, der einen ganz kurzen Einblick in die Probleme der modernen Physik tun will, in dieser Schrift das findet, was er sucht; aber auch der Physiker wird aus ihr manche Anregung schöpfen können, weil hier mit seltener Kunst der Darstellung die großen Fragen der modernen Physik in Kürze, aber doch kritisch behandelt werden.

W. Grotrian.

A. Lotze, Die Grundgleichungen der Mechanik, gr. 8°. 50 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1922. M. 16.—.

Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug einer ausführlichen noch ungedruckten Einführung in die Mechanik materieller Punktsysteme und starrer Körper mittels der Methoden der Graßmannschen Punktrechnung. Diese gestattet naturgemäß auch in der Mechanik eine elegante Darstellung in noch weiterem Maße, als die dem Physiker geläufige Vectorrechnung, einer speziellen Punktrechnung. Zunächst wird die Kinematik des starren Körpers entwickelt, dann folgt eine allgemeine Dynamik materieller Punkte, und schließlich die Dynamik des starren Körpers in ihren Grundgleichungen. Obwohl Verfasser sehr kurz und klar schreibt, wäre doch bisweilen eine Figur, die das Verständnis noch wesentlich erleichtert hätte, am Platze gewesen, besonders auch in der Einführung der Hauptbegriffe der Graßmannschen Punktrechnung. (Punkt, Stab, Blatt und Block und ihre uneigentlichen, das heißt unendlich fernen Elemente.)

H. Falkenhagen.

M. Planck, Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. gr. 8°. III u. 208 S. m. Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel. 1922. Gz. 3.50, geb. Gz. 6.—.

Ausgehend von dem für die Physik und Technik so ungeheuer bedeutsamen Energieprinzip, welches gewissermaßen die Brücke schlägt zwischen den das Reich der Physik im wesentlichen erschöpfenden Hauptgebieten, der Mechanik einerseits und der Elektrodynamik andererseits, und dem Faraday-Maxwellschen Nahewirkungsprinzip leitet Verfasser im ersten Teil die allgemeinen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes in ruhenden Körpern ab. Die Einführung der verschiedenen elektrischen und magnetischen Maßsysteme, die ja in dem Energieprinzip wurzeln, ergibt sich damit von selbst. Durchweg wird das Gaußsche Maßsystem benutzt, das sich von den sonst noch in der theoretischen Physik üblichen Systemen durch seine Verwandtschaft mit dem technischen Maßsystem auszeichnet.

Im zweiten Teil werden dann zunächt die Maxwellschen Grundgleichungen auf statische und stationäre Felder angewandt. Damit erledigt sich die Elekrostatik, Magnetostatik und der Galvanismus. Mit ganz besonderem Nachdruck wird der Satz von der Superposition der Potentiale und ihrer Eindeutigkeit betont. Die Resultate werden dabei teils von der Vorstellung der Fernwirkung, teils von der Vorstellung der Nahewirkung aus formuliert. An die allgemeinen Betrachtungen schließt sich stets die rechnerische Durchführung spezieller, der Erfahrung entstammender Beispiele an, welche die allgemeinen Begriffe und Sätze verständlich machen und anschaulich gestalten. So wird z. B. das elektrische Feld eines Plattenkondensators, einer Kugel, eines Ellipsoids, daraus als Spezialfälle das Feld des abgeplatteten und verlängerten Rotationsellipsoids, der Kreisscheibe und des sehr dünnen Drahtes ausführlich behandelt; in der Magnetostatik werden unter anderm Anwendungen auf das Feld eines permanenten und eines temporären Magneten gemacht. Weiter wird im Kapitel über Kontaktspannungen die Voltasche und galvanische offene und geschlossene Kette besprochen. Beim Galvanismus wird die ponderomotorische Wirkung zwischen permanenten Magneten und stromdurchflossenen Spulen in einem beliebigen Isolator unter Einführung des Neumannschen Potentials der Wechselwirkung berechnet.

Im anschließenden dritten Teile werden zuerst die Gesetzmäßigkeiten der quasistationären Vorgänge in geschlossenen und offenen Stromkreisen mit Hilfe der magnetischen und elektrischen Energie abgeleitet. Als Beispiel wird der lineare Leiter und die Kondensatorentladung behandelt. Im folgenden Kapitel werden die allgemeinen elektrodynamischen Gleichungen für Vorgänge in ruhenden Körpern, die also weder stationär noch quasistationär zu sein brauchen, auf den Hertzschen Oszillator, auf die Ausbreitung ebener elektromagnetischer Wellen einschließlich der Reflexion und Absorption, sowie auf die Lechersche Anordnung angewandt.

In dem folgenden letzten Kapitel des dritten Teiles leitet Verfasser die Maxwell-Hertzschen Gleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper ab. Es wird gezeigt, wie diese im Widerspruch stehen zu dem Fizeauschen Mitführungsversuch. Weiter wird die Lorentzsche Absoluttheorie, welche diese Schwierigkeit zu lösen versucht, besprochen, und alsdann gezeigt, daß auch diese, wie aus dem Experiment von Michelson und Morley folgt, ohne Zuhilfenahme der Lorentz-Kontraktion und Zeitdilatation noch keine Lösung des Problems darstellt.

Den Schluß bildet dann die sogenannte kleine Relativitätstheorie von Einstein, welche durch die Forderung der Invarianz der Gleichungen gegenüber einer linearen Raum-Zeittransformation die ganzen Schwierigkeiten mit einem Schlage löst.

Man kann wohl behaupten, daß das Werk des bekannten Autors ganz hervorragend ist. Kürzer und klarer sich auszudrücken und das ganze Gebiet der Elektrodynamik aufzubauen, ist einfach undenkbar.

Mit diesem Werk hat sich die Zahl der als ausgezeichnet bekannten Planckschen Monographien um eine weitere vermehrt, und wir möchten wünschen, daß den bereits erschienenen Monographien weitere folgen mögen.

H. Falkenhagen.

J. Becquerel, Le Principe de Relativité et la Théorie de la Gravitation. Leçons professées en 1921 et 1922 à l'École Polytechnique et au Muséum d'Histoire naturelle. gr. 8°. X et 342 pages avec 21 figures. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1922. Broché fr. 25.—.

Infolge der rasch steigenden Beachtung und Anteilnahme, die sich die Relativitätstheorie auch in Frankreich errungen hat, hat der bekannte mathematisch-physikalische Verlag von Gauthier-Villars et Cie. in Paris die Herausgabe einer besonderen Collection sur la Relativité begonnen. Dieser Sammlung ge-

hört das vorliegende ausgezeichnete einführende Lehrbuch der Relativitätstheorie an. Es behandelt sowohl die spezielle wie die allgemeine Theorie. Seine Darstellung zeichnet sich besonders dadurch aus, daß die grundlegenden Gesichtspunkte, vor allem die mathematischen, sehr ausführlich entwickelt und erörtert werden. Bezüglich der speziellen Relativitätstheorie ist es sehr zu begrüßen, daß bei ihr an erster Stelle die älteren Darstellungsweisen, wie sie sich in der grundlegenden Abhandlung Einsteins aus dem Jahre 1905 finden, benutzt werden, da sie den eigentlichen physikalischen Sinn der Gedankenentwicklungen meist deutlicher erkennen lassen als die späteren eleganten Methoden. Andererseits sei hinsichtlich der allgemeinen Relativitätstheorie besonders hervorgehoben, daß hier auch von dem 1917 durch Levi-Cività aufgestellten Begriff der Parallelverschiebung eines Vektors im Riemannschen Raume Gebrauch gemacht wird (S. 170f. und S. 179f.); dadurch wird die geometrische Anschaulichkeit gewisser sehr wichtiger Begriffe und Entwicklungen außerordentlich erhöht und außerdem das Verständnis der Nicht-Riemannschen Geometrie, wie sie bei der später besprochenen Verallgemeinerung der Einsteinschen Theorie benutzt wird, vorbereitet und wesentlich erleichtert. Ausführlich wird auch die Beziehung des Prinzips der kleinsten Wirkung zur allgemeinen Relativitätstheorie erörtert; hier sind außer den bekannten Ansätzen Einsteins die wertvollen Abhandlungen von H. A. Lorentz und Hilbert verarbeitet worden (S. 257—262). Auch die neueren Fortbildungen der Theorie sind aufgenommen worden. So wird die von Einstein 1919 aufgestellte Theorie der Materie behandelt (S. 272—278). Ferner wird Einsteins geschlossene Zylinderwelt (S. 280—290) und daneben auch eingehend die hyperbolisch geschlossene Welt von De Sitter beschrieben (S. 291—300). Den Schlußteil des Buches (S. 309—332) nehmen die schon oben gestreiften Verallgemeinerungen der Einsteinschen Theorie ein, die man vor allem Weyl und ganz jüngst Eddington verdankt und die bekanntlich auch das elektromagnetische Feld ebenso wie das Schwerefeld auf geometrischem Wege zu erklären versuchen.

Das vorliegende Buch bietet somit auf mäßigem Raume einen außerordentlich reichen Inhalt; es führt den Leser in streng wissenschaftlicher und zugleich leicht verständlicher und gefälliger Weise von den Anfängen bis zu den jüngsten Fortschritten und Weiterbildungen der Relativitätstheorie. Daher verdient das Werk durchaus eine sehr warme Empfehlung.

F. Jüttner.

J. Pacotte, La Physique théorique nouvelle. Préface de M. E. Borel. gr. 8⁰. VIII et 182 pages. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1921. Broché fr. 12.—.

Die kleine Schrift gibt einen Überblick über die gegenwärtige theoretische Physik, wobei in den Mittelpunkt die Lehre vom elektrischen Felde nach Maxwell und H. A. Lorentz gestellt wird. Dabei legt der Verfasser den Hauptwert auf die Darstellung der historischen Entwicklungsstufen und die logisch-kritische Beleuchtung der Zusammenhänge derselben. Dadurch erklärt sich wohl auch die zuerst etwas befremdend wirkende Eigentümlichkeit des Buches, daß es trotz seiner streng wissenschaftlichen Art die mathematische Formelsprache nicht benutzt, sondern den Kern der maßgebenden Gleichungen in Worten widergibt. Im übrigen scheint die Schrift schon vor längerer Zeit fertiggestellt worden zu sein. Denn die allgemeine Relativitätstheorie ist nicht berücksichtigt worden, sondern nur die spezielle Theorie und die älteren Vorarbeiten zur allgemeinen von Einstein und Abraham etwa bis zum Jahre 1912. Auch bei der Quantentheorie wird die ältere Entwicklung bevorzugt und das Bohrsche Atommodell von 1913 nur kurz erwähnt. Ferner ist die auf S. 54 gegebene experimentelle Beurteilung des starren und deformierbaren Elektrons überholt. Trotz des also schon etwas veralteten Standpunktes der Schrift wirken die in ihr gegebenen interessanten methodologischen Erörterungen sehr anregend.

F. Jüttner.

M. Franck, La Loi de Newton est la Loi unique. Théorie mécanique de l'Univers. gr. 8⁰. 158 pages. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1921. Broché fr. 12.50.

In der vorliegenden Schrift gibt der Verfasser einen von ihm selbst herrührenden synthetischen Aufbau der physikalischen Welt, die er außerdem in eigentümlicher Weise mit der geistigen Welt verknüpft. Den Raum faßt er dabei auf als zusammengesetzt aus einem sogenannten positiven Gebiete, dem im Vakuum gelegenen Kraftfelde, und sogenannten negativen Raumelementen, die als Löcher im Kraftfelde bezeichnet werden und die träge Materie darstellen (also ähnlich wie in der jüngsten Weylschen Auffassung der Materie). Als Kraftgesetz dient dabei das Newtonsche Gravitationsgesetz. Während die Entwicklungen des Verfassers anfangs mathematisch formuliert sind, werden sie im weiteren Verlaufe bald rein qualitativ, worin der Verzicht auf die strenge Durchführung der Theorie liegt. Als charakteristisch für das dargebotene System sei noch angegeben, daß in ihm die Maxwell-Lorentzschen Feldgleichungen der Elektrodynamik nicht auftreten, jede Beziehung zum Relativitätsprinzip fehlt und auch das Quantenprinzip nicht gestreift wird.

F. Jüttner.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule in Neapel Dr. Francesco Giordani für Elektrochemie.

Ernannt: Der a.o. Professor für chemische Technologie an der Universität Göttingen Dr. Artur Kötz zum ord. Professor ebenda, der Leiter des Mineralchemischen Instituts der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung in Berlin Dr. Fritz Frank zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule daselbst, der Privatdozent an der Universität Würzburg, z. Z. Assistent an der Universität Hamburg, Dr. Walter Schottky zum etatsmäßigen a.o. Professor der theoretischen Physik an der Universität Rostock, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Hamburg Dr. Wilhelm Blaschke in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Stuttgart, der ord. Professor der Physik an der Universität Lund Dr. Manne Siegbahn in gleicher Eigenschaft an der Universität Upsala.

Gestorben: Der emer. ord. Professor der Physik an der Universität Kasan Dr. Dmitrij Alexandrovič Goldhammer, der frühere ord. Professor für technische Chemie an der Technischen Hochschule Zürich Dr. Georg Lunge, der ord. Professor der Physik an der Universität Upsala Dr. Gustaf Granqvist.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 2. 15. Januar 1923. Redaktionsschluß für No. 4 am 1. Februar 1923. 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Struktur des Siliziums.

Von Hans Küstner und H. Remy.

Silizium ist wiederholt untersucht worden, zuerst von Debye und Scherrer[1]), in letzter Zeit von Gerlach[2]). Gerlach benutzte nach persönlicher Mitteilung an den einen von uns

1. kristallisiertes Silizium;
2. sogenanntes graphitisches Silizium;
3. Kahlbaumsches sogenanntes „amorphes" Silizium.

Er fand, daß diese alle übereinstimmend die bekannte Diamantgitter-Struktur besitzen. Nun unterscheidet sich zwar das Kahlbaumsche Silizium durch seine braune Farbe erheblich von den beiden anderen Arten, nicht sehr erheblich jedoch in seinen chemischen Reaktionen. Außerdem ist dasselbe, wie die analytische Untersuchung ergab, ziemlich stark durch SiO_2 verunreinigt. Demgegenüber sind andere Arten des Siliziums bekannt, die zwar in der Literatur ebenfalls als „amorphe Modifikationen" bezeichnet werden, aber durch chemische Reaktionsfähigkeit, z. B. Auflösungsgeschwindigkeit in Kalilauge, das Kahlbaumsche Produkt erheblich übertreffen. Am bekanntesten von diesen und am leichtesten herstellbar ist eine blaugraue Art des Siliziums, die beim Abschrecken einer eutektischen Legierung von Silizium und Aluminium oder auch durch Abschrecken von anderen Legierungen des Siliziums, z. B. der Legierung mit Silber oder Kupfer, entsteht[3]), sowie ein durch Abrauchen dieser Produkte mit Flußsäure darstellbares graubraunes Silizium.

Da bei der hervorragenden chemischen Reaktionsfähigkeit der letztgenannten Produkte mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß diese besondere, von dem gewöhnlichen kristallinen Silizium in der Struktur abweichende Modifikationen darstellen, so erschien eine Untersuchung des Kristallgitters mit Hilfe der Röntgenstrahlen auch bei diesen Produkten notwendig. Auch hat Vegard[1]) gezeigt, daß die Kristallstruktur im Debye-Scherrer-Diagramm durch Mischkristallbildung infolge Berührung fester Phasen je nach dem Mischungsverhältnis modifiziert erscheint. Es wäre daher nicht von der Hand zu weisen, daß bei einem mit SiO_2 stark verunreinigten Präparat ähnliche Verhältnisse eine Rolle spielen könnten. Ein solches, stark durch SiO_2 verunreinigtes Präparat stand uns in einem Siliziumpulver zur Verfügung, das nach der Methode von Gattermann und Winkler hergestellt worden war. Nach dieser Methode erhält man ein braunes Produkt, das eine gleichfalls sehr bekannte Art des Siliziums ist. Dasselbe pflegt in der chemischen Literatur als „amorphes" Silizium bezeichnet zu werden und ist als besonders aktive Form vielfach für präparative Zwecke verwandt worden.

Die nachstehende Tab. I gibt einen Überblick über die zur Untersuchung mit Röntgenstrahlen verwandten Präparate. Ihre Darstellungsart bzw. Herkunft ist in Spalte 3 angegeben. Wie die in Spalte 4 dargestellten Ergebnisse der chemischen Untersuchung zeigen, war die Reinheit der Präparate, d. h. ihr Gehalt an elementarem Silizium, im Verhältnis zum chemisch gebundenen, von recht verschiedener Größe. Das am wenigsten reaktionsfähige, sogenannte „graphitische" Silizium enthielt nur 2,7 Proz. SiO_2, während das nach Gattermann und Winkler hergestellte „amorphe Silizium" durch 72 Proz. SiO_2 verunreinigt war. Der teilweise nicht unerhebliche Siliziumdioxydgehalt der reaktionsfähigen Formen hatte zum Teil folgende Ursache. Zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung der

1) Debye u. Scherrer, diese Zeitschr. **17**, 277, 1916.
2) Gerlach, diese Zeitschr. **22**, 557, 1921; **23**, 114, 1922; Phys. Ber. 1922, S 666.
3) Manchot, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **120**, 277, 1922; **122**, 22, 1922.

1) Vegard, Zeitschr. f. Phys. **5**, 393, 1921.

Tabelle I.

Nummer des Präparats	Art	Darstellung bzw. Herkunft	Zusammensetzung	Art der Teilchen	Teilchengröße mikroskopisch bestimmt	Fallgeschwindigkeit in Alkohol cm/sek	Kleinste Teilchen aus Fallgeschwind. in Alkohol	Struktur	Art der Aufnahme des Präparats
2	sog. „graphitförmiges *Si*", blättchenartig	durch Reduktion von *K-Si*-Fluorid mit Aluminium nach Goldschmidtschem Verfahren	97,3 Proz. *Si* 2,7 „ SiO_2	klumpenförmig	0,7 bis 40 μ nach Zerkleinerung im Mörser	—	—	wie Silizium	bewegt
6	braunes *Si*	von Kahlbaum bezogen	70 Proz. *Si* 30 „ SiO_2	wie Nr. 2, nur durchsichtiger	1,1 bis 60 μ	$2 \cdot 10^{-4}$	2 μ	wie Silizium	bewegt
4	sog. „graublaue Modifikation"	nach Benthaus hergestellt	89 Proz. *Si* 11 „ SiO_2	längliche Splitter	0,7 bis 47 μ	0,7 bis 0,9 $\cdot 10^{-4}$	1,1 bis 1,2 μ	wie Silizium	ruhend
8	graubraunes *Si*	durch Abrauchen mit Flußsäure erhalten	79 Proz. *Si* 21 „ SiO_2	längliche Splitter, feiner als bei Nr. 4, stärker verästelt	0,7 bis 33 μ	$0{,}67 \cdot 10^{-4}$	1,0 μ	wie Silizium	ruhend
7	sog. „amorphes" *Si* braun	nach Gattermann-Winkler hergestellt	28 Proz. *Si* 72 „ SiO_2	dunkle Klumpen, umgeben von durchsichtigen Rändern	1 bis 40 μ	—	—	anders als Silizium	bewegt
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

chemischen Reaktionsfähigkeit, die der eine von uns ausführte[1]), wurden Produkte einheitlicher Teilchengröße benötigt. Hierzu mußten die Präparate durch Schlämmen mit Wasser in einzelne Fraktionen zerlegt werden, wobei langsam eine Reaktion zwischen dem Silizium und dem Wasser erfolgt, die zur Bildung von Kieselsäure führt, und zwar umso leichter, je reaktionsfähiger die Produkte sind.

In Spalte 5 und 6 sind die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen mitgeteilt. Die angegebenen Teilchengrößen beziehen sich bei den Klumpen auf den mittleren Durchmesser, bei den Splittern auf die Länge. Die Länge der Splitter variierte, wie ersichtlich, auch bei den geschlämmten Produkten noch in ziemlich erheblichen Grenzen. Da die Länge der Splitter beträchtlich ist gegen ihren Durchmesser, so ist auch bei gleicher, in Spalte 6 für die Splitter und Klumpen angegebener Teilchengröße die Masse der Klumpen weitaus größer als die der Splitter. Einen unmittelbaren Vergleich der für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit maßgebenden Oberflächen gestattet noch besser die Vergleichung der Fallgeschwindigkeiten in Alkohol. Diese beziehen sich jeweils auf die am langsamsten fallenden Teilchen, da nur die obere Grenze des fallenden Pulvers für eine Ablesung hinreichend scharf war. Bei den Produkten, bei denen nichts angegeben ist, war die Fallgeschwindigkeit zu groß, um eine Ablesung zuzulassen. In Spalte 8 sind die nach der Stokesschen Formel für die Teilchen berechneten Durchmesser verzeichnet. Obgleich diese Formel Kugelgestalt der Teilchen voraussetzt, stimmen doch die Durchmesser verhältnismäßig gut mit den für die kleinsten Teilchen durch Ausmessung im Mikroskop ermittelten Werten überein, bei denen allerdings auch der Unterschied von Länge und Durchmesser gering ist. Spalte 9 zeigt die röntgenometrisch bestimmte Strukturform.

Spalte 10 liefert Hinweise auf die Teilchengröße aus der Untersuchung im Röntgenlicht. Solange die Teilchen groß sind, erhält man ein Photogramm diskreter Punkte. Diese rühren von Reflexionen einzelner, großer Kristalle her. Dieses Punktdiagramm läßt sich dadurch in ein solches scharfer, kontinuierlicher Linien verwandeln, daß man das Präparat während der Aufnahme bewegt. Dann gelangen nicht allein

1) Hierüber wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden. (Remy.)

Tabelle II.

Präparat 2 Graphitförmiges *Si*	Präparat 6 Braunes *Si*	Präparat 4 Graublaue Modifikation	Präparat 8 Graubraunes *Si*
20,15	**20,00**	—	**19,63**
30,00	29,80	29,25?	28,87
33,30	**33,30**	**32,55**	**32,33**
35,15	35,20	*ss* 34,10	*s* 34,13
39,60	**39,55**	**38,55**	**38,48**
48,65	*d* 48,50	47,45	47,27
53,60	53,45	*m* 52,35	*m* 52,13
ss 58,55	58,25	*ss* 57,75	*ss* 58,07
61,80	**61,65**	**60,50**	**60,27**
66,50	66,25	*m* 65,20	*m* 65,00
68,50	68,75	*ss* 67,50	*ss* 67,47
74,30	74,10	*m* 73,00	*m* 72,80
79,30	**79,05**	**78,05**	**77,80**
88,00	**88,00**	**87,10**	86,87
ss 91,20	91,30	90,50	*ss* 90,17
s 94,50	94,50	93,45	93,50
Bewegt 60 K.-V. 400 M.-A.-Min.	Bewegt 60 K.-V. 500 M.-A.-Min.	Ruhend 60 K.-V. 500 M.-A.-Min.	Ruhend 60 K.-V. 500 M.-A.-Min.

dick gedruckt: sehr stark. *m* mittel. *s* schwach. *ss* sehr schwach. *d* diffus.

einige wenige bevorzugte, zufällig gerade unter dem Glanzwinkel orientierte Kristalle zur Abbildung, sondern es erfolgt eine Mittelung über alle. Wo das Präparat bewegt werden mußte, waren die Teilchen also groß. Demgegenüber liefern sehr kleine Teilchen auch bei ruhendem Präparat kontinuierliche Linien: die Einzelpunkte sind hier so zahlreich und dicht, daß sie auf dem Film nicht getrennt erscheinen. Wo also die Aufnahme bei ruhendem Präparat erfolgen konnte, waren die Teilchen klein. Man sieht, daß die aus der Röntgenaufnahme folgende Teilchengröße der auf anderem Wege bestimmten durchaus parallel geht.

Näheres über Methode und Einzelbestimmungen im Röntgenlicht folgt unten.

Zweifellos geht aus diesen Messungen hervor, daß, soweit das elementare Silizium in den Produkten vorherrscht, dessen Struktur einheitlich die bekannte, schon von Debye und Scherrer gefundene Diamantstruktur ist[1]). Auch unter den chemisch reaktionsfähigsten Produkten liegt also ein wirklich amorphes Silizium nicht vor. Die größere Reaktionsfähigkeit ist lediglich auf die im Verhältnis zur Masse größere Oberfläche zurückzuführen. Für manche Reaktionen mag zudem das durch die Untermischung mit SiO_2 bedingte lockere, schwammartige Gefüge eine Rolle spielen. Erwähnt mag werden, daß die besonders große Reaktionsfähigkeit des durch Abrauchen des graublauen Siliziums mit Flußsäure erhaltenen graubraunen Produktes speziell gegenüber leicht Sauerstoff abgebenden Mitteln (z. B. rauchender Salpetersäure, mit der es unter Feuererscheinung reagiert) außer auf die besonders kleine Teilchengröße, auch zum Teil auf den Wasserstoff zurückzuführen sein mag, der, wie Manchot wahrscheinlich gemacht hat, an der Oberfläche adsorbiert ist.

Die Aufnahmen erfolgten mit Hilfe einer Kamera für scharfe Spektrallinien bei kurzer Expositionszeit nach der Debye-Scherrer-Methode, die der eine von uns[1]) in dieser Zeitschrift beschrieben hat. Das Pulver war auf einen Seidenfaden geklebt. Die Antikathode bestand aus Kupfer.

Jeder Film wurde stets zweimal unabängig voneinander ausgemessen. Die Abweichungen beider Meßreihen betrugen höchstens 1 Proz. des Linienabstandes, und auch das nur bei den innersten, einander am nächsten gelegenen korrespondierenden Linien. Ein Beispiel hierfür bildet die Auswertung der Aufnahme des Präparates 2, die in Tabelle IV wiedergegeben ist. Die so für die verschiedenen Präparate gefundenen Mittelwerte sind in Tabelle II und III zusammengestellt. Daselbst finden sich auch Angaben über die Belichtung.

Präparat 2 und 6 wurde auf bewegtem

1) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen hat Manchot mitgeteilt, daß auch die von ihm hergestellten beiden hochreaktionsfähigen Formen des Siliziums nach Untersuchung durch Debye und Frauenfelder Diamantstruktur besitzen (Zeitschr. für anorg. u. allg. Chem. **124**, 333, 1922).

1) H. Küstner, diese Zeitschr. **23**, 257, 1922.

Seidenfaden aufgenommen, Präparat 4 und 8 auf ruhendem. Wie sich nachträglich herausstellte, war die Justierung des ruhenden Seidenfadens nicht genau geworden. Trotzdem wurde von einer Wiederholung der Aufnahmen abgesehen, da sich die Identität aller Linien auf bewegtem und ruhendem Faden bei den Präparaten 2, 6, 4 und 8 einwandfrei nachweisen ließ. Wie aus Tabelle I hervorgeht, ist das unreinste Präparat von diesen das Präparat 6 mit 30 Proz. SiO_2.

Tabelle III.

Präparat 7 „amorphes *Si*"	Präparat 1 natürl. Quarz
*	14,90
*	17,35
18,85	**19,05**
*	25,85
28,20?	28,00
—	30,10
32,00?	32,15
35,15	**35,55**
d 37÷39	38,80
42,20	**42,35**
47,80	**47,95**
ss 51,65	*ss* 51,35
s 53,00	*ss* 52,05
56÷56,9	*d* 57,05
58,50	58,25
61,20	—
63,50	63,50
66,15?	*d* 66,90
69,00	69,05
71,15	71,25
72,75	—
74,25	74,20
79,50	**79,60**
81,90	81,75
—	83,20
85 00	85,20
87,95	—
94,35	**95,10**
Bewegt 60 K.V. 500 M.-A.-Min.	Bewegt 60 K.V. 360 M.A.-Min.

* Auf dem diffus geschwärzten Hintergrunde nicht zu erkennen. (Vgl. die längere Exposition von Präparat 7 gegenüber Präparat 1.)

Im Gegensatz zu diesen Aufnahmen steht die des sogenannten „amorphen Silizium", Präparat 7, mit 72 Proz. SiO_2 (Tab. III). Es lassen sich Linien mit denen der reineren Präparate nur höchst unsicher identifizieren. Starke Linien der anderen Filme sind hier geschwächt oder ganz verschwunden, dafür treten neue auf, ja die Gesamtzahl der Linien beträgt bei Präparat 7 im ganzen 23 gegen nur 16 bei den reineren Präparaten.

Da zu vermuten war, daß hier die Struktur des SiO_2 in den Vordergrund tritt, wurden drei SiO_2-Präparate untersucht, und zwar:

Präparat I: Natürlicher, gepulverter Quarz.

Präparat II: Aus Natriumsilikat durch Salzsäure gefällte Kieselsäure, 5 Stunden bei 100° C getrocknet.

Präparat III; Gefällte Kieselsäure wie vorher, 4 Stunden im Platintiegel vor dem Gebläse geglüht.

Wie die Tabelle III beweist, lassen sich alle Linien des Quarzes mit denen des Präparats 7 identifizieren, mit Ausnahme weniger, sehr schwacher Linien, die auf einem der beiden Filme nicht zu erkennen sind. Bringt man beide Filme gegen das Licht zur Deckung, so ist die Übereinstimmung bis in alle Feinheiten hervorragend. Die geringen Unterschiede der unabhängig voneinander vorgenommenen Auswertungen erklären sich aus der verschiedenen Schwärzung der Filme, bedingt durch die etwas verschiedenen Expositionszeiten.

Die Präparate II und III wurden unter denselben Bedingungen exponiert wie Präparat I. Abgesehen von einer geringen, diffusen Schwärzung in der Umgebung des Durchstoßpunktes waren die Filme aber völlig klar und frei von Linien. Es wäre falsch, wollte man hieraus auf amorphe Struktur der Kieselsäure schließen. Denn es ist oft möglich, bei Präparaten von geringem Reflexionsvermögen nach entsprechend längerer Exposition dennoch Linien zu erhalten. Hier ist lediglich die Tatsache von Interesse, daß bei den angewandten Expositionszeiten jedenfalls keine der beobachteten Linien durch Kieselsäure verursacht sein können.

Die Linien des Präparates 7 rühren demnach vom Quarz, nicht von Silizium oder Kieselsäure her.

Es soll nun noch die Messung der Gitterkonstanten des Siliziums mitgeteilt werden. Hierzu wurde das am wenigsten durch SiO_2 verunreinigte Präparat 2 verwendet. Die aus zwei unabhängigen Beobachtungsreihen desselben Films bestimmten Mittelwerte wurden mit Hilfe der Formel

$$p = r\left(1 + \frac{R}{m}\cos 2\varphi\right)^{1)}$$

auf ein Präparat vom Durchmesser Null korrigiert und dann ausgewertet. Tabelle IV zeigt das Ergebnis.

1) Küstner, l. c.

Tabelle IV.

Linienabstand in mm			$\sin\varphi$ korrig.	Linie	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin\varphi_{\alpha'}}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$	$\frac{\sin\varphi_{\beta}}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$
Film 2a	Film 2b	Mittel					
20,1	20,2	20,15	0,2458	α'	111	0,1420	
29,9	30,1	30,00	0,3640	β	220		0,1287
33,2	33,4	33,30	0,4025	α'	220	0,1423	
35,1	35,2	35,15	0,4239	β	311		0,1279
39,6	39,6	39,60	0,4712	α'	311	0,1422	
48,6	48,7	48,65	0,5710	α'	400	0,1428	
53,6	53,6	53,60	0,6233	α'	331	0,1430	
58,5	58,6	58,55	0,6682	β	333, 511		0,1287
61,8	61,8	61,80	0 6990	α'	422	0,1427	
66,5	66,5	66,50	0,7400	α'	333, 511	0,1424	
68,5	68,5	68,50	0,7565	β	531		0,1277
74,2	74,2	74,30	0,8030	α'	440	0,1419	
79,3	79,3	79,30	0,8385	α'	531	0,1417	
88,0	88,0	88,00	0,8923	α'	620	0,1412	
91,2	91,2	91,20	0,9113	β	551		0,1275
94,5	94,50	94,50	0,9272	α'	533	0,1413	
						Mittel: $0{,}1421_7$	$0{,}1281_0$

Setzt man nach Siegbahn[1]) für die Cu-K-Serie

$$\alpha' = 1{,}54122\ \text{Å},$$
$$\beta = 1{,}38887\ \text{Å},$$

so folgt durch logarithmische Berechnung nach der Formel

$$a = 2d = \frac{\lambda}{2\,\dfrac{\sin\varphi}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}}$$

aus α':

$$a = (5{,}4204 \pm 0{,}00016)\ \text{Å}$$

und aus den weniger deutlichen β-Werten:

$$a = (5{,}4210 \pm 0{,}00025)\ \text{Å}.$$

Gerlach[2]) findet in guter Übereinstimmung mit diesen Messungen als Mittelwert für die vorletzte Spalte obiger Tabelle 0,1416 bei graphitischem Silizium und 0,1421 für kristallisiertes Silizium.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Siliziumpräparate verschiedener Herkunft verschiedenen Untersuchungen unterworfen in Hinsicht auf:
   a) Verunreinigung durch SiO_2;
   b) chemische Reaktionsfähigkeit;
   c) Teilchengröße auf mikroskopischem Wege;
   d) Teilchengröße nach der Methode der Fallgeschwindigkeit in Alkohol;
   e) Kristallstruktur im Röntgenlicht.

2. Alle Proben mit einer Verunreinigung zwischen 2,7 Proz. und 30 Proz. durch SiO_2 zeigten übereinstimmend das bekannte, von Debye und Scherrer entdeckte Kristallgefüge des Diamanttyps.

3. Sogenanntes „amorphes" Silizium mit einem Gehalt von 72 Proz. SiO_2 zeigte ein wesentlich anderes Spektrum, das sich mit dem des natürlichen Quarzes identifizieren ließ.

4. Kieselsäure zeigte bei den hier verwandten Expositionszeiten keine Spektrallinien.

5. Alle Aufnahmen (die der Kieselsäure ausgenommen) zeigten scharfe Spektrallinien. Amorphes Silizium oder eine andere Modifikation desselben ließ sich nicht nachweisen.

6. Der Elementarwürfel (100) des Siliziums besitzt eine Kantenlänge von $(5{,}4204 \pm 0{,}00016)$ Å.

Göttingen, Allgem. Chemisches Institut d. Universität und I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 1. Oktober 1922.)

Einfluß der Entwicklungsweise und Wirkung des Verstärkungsschirmes auf die photographische Platte bei Röntgenstrahlen.

Von E. Schlechter.

Die langen Expositionszeiten, welche zur Erlangung eines Röntgenogramms erforderlich sind, stellten die Aufgabe, Hilfsmittel und Voruntersuchungen ausfindig zu machen, um eine Ersparnis der Expositionszeit und des Röhrenverbrauchs zu erzielen. Von besonderem Interesse

1) M. Siegbahn, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 275, 1922.
2) W. Gerlach, diese Zeitschr. **23**, 114, 1922.

ist ferner die Auswahl der zweckmäßigsten Entwicklungsmethode, um insbesondere kleine Schwärzungen auf der Platte deutlich sichtbar zu machen, sowie die Untersuchung des Verstärkungsschirmes, dem infolge einer mehrfachen Abkürzung der Expositionszeit sowohl in der Röntgendiagnostik, als auch bei Interferenz- und Absorptionsaufnahmen von Metallen eine besondere Bedeutung zukommt.

Teil I. Einfluß der Entwicklungsweise auf die Schwärzungskurve.

Versuchsanordnung. Mittels einer Apparatur, welche im folgenden kurz beschrieben ist, gelang es R. Glocker durch Verwendung eines Sekundärstrahlers innerhalb weniger Minuten starke Schwärzungen hervorzurufen. Durch eine verschließbare Öffnung einer Bleiwand W fielen von der Antikathode einer Coolidgeröhre Strahlen in einen mit kräftigem Bleischutz umgebenen Zinkkasten Z, welcher mit einer Zugklappe versehen war, die sich rasch öffnen und schließen ließ. Bevor die ungefilterten Strahlen den Sekundärstrahler S trafen, mußten sie das Zentrum zweier Blenden B_1 und B_2 passieren. Die charakteristische Strahlung, durch eine aus Aluminiumblech ausgefütterte Blende tretend, schwärzte auf der Platte ein Feld von $2 \times 2\ \mathrm{cm}^2$. Mittels eines horizontalen und vertikalen Zahngetriebes konnte jede beliebige Stelle der zu diesem Zwecke angefertigten Plattenkassette mit Aluminiumrückwand vor die Öffnung A gebracht werden. Außen am Zinkkasten befanden sich Marken, so daß in regelmäßiger Folge 12 Felder der Platte exponiert werden konnten. Um ein dichtes Anliegen der Platte gegen A sicherzustellen, war ein dritter Trieb mit Federdruckvorrichtung in dem beweglichen Kasten K vorgesehen. Dieser Teil ermöglichte beim Verschieben ein Abheben der Platten von A, wodurch Reibungserscheinungen vermieden wurden. Für die konstruktive Durchführung ist noch zu erwähnen, daß zur Vermeidung störender Sekundärstrahlen die Wände in der Umgebung von S und P mit einer 0,2 mm dicken Alumiumfolie ausgeschlagen waren. Eine eingehende Beschreibung mit Maßangaben findet sich in der Arbeit „Das photographische Schwärzungsgesetz der Röntgenstrahlen"[1]). Eine Anzahl Felder von photographischen Platten wurden unter gleichen Strahlungsbedingungen ($\lambda = 0{,}49$ Å) verschieden lang exponiert und mit verschiedenen Entwicklungssubstanzen in der für die betreffende Lösung in der photochemischen Literatur angegebenen Normalzeit und Temperatur entwickelt. Zur Verfügung standen Metolhydrochinon (Rapidentwickler), Glycin (langsam arbeitender Entwickler) und Adurol (Normalentwickler). Verwendet wurden ungelagerte Hauffsche Röntgenplatten mit gleicher Emulsionsnummer. Die Verdünnung war bei Anwendung

von Metolhydrochinon 1 : 3,
„ Adurol . . . . 1 : 5,
„ Glycin-Kurz . . 1 : 2.

Der Glycinstandentwickler wurde folgendermaßen angesetzt: Aq. dest. 1000 ccm; Glycin 1,5 g, Natr. sulfit krist. 1,5 g, krist. Soda 25 g.

Mit Ausnahme der Platten für die Glycinstandserie, welche gemeinsam entwickelt wurden, wurde für jede Platte frische Entwicklungssubstanz angesetzt. Die Art der Entwicklung, des Fixierens, sowie das Wässern und Trocknen der Platten geschah stets in derselben Weise. Zum Photometrieren wurde teils das Siegbahnphotometer[1]), teils das Martenssche Polarisationsphotometer benutzt.

Bei vorgeschriebenem Entwicklungsgang hat die chemische Natur der Entwicklungssubstanz auf den charakteristischen Verlauf der Schwärzung nur unbedeutenden Einfluß. Im Gebiet der Unterexposition ist in ihrer Schwärzungsfähigkeit kein wesentlicher Unterschied zu erkennen. Die Glycinsubstanzen überwiegen zwar bei Schwärzungen $S < 0{,}50 \div 0{,}62$ in geringfügiger Weise die anderen Entwicklerarten, diese schneiden dagegen im Gebiet der Normalexposition günstiger ab. Bei $S = 0{,}58$ bzw. 0,48 tritt ein Überschneiden der Glycinschwärzungskurve durch die der Metolhydrochinon- und Adurolkurve ein (Fig. 1). Wird die Entwicklungsdauer erhöht, so ist dadurch eine kräftigere Deckung bedingt, besonders kommt dies bei den Glycinentwicklern zur Geltung (Fig. 2). Metolhydrochinon, vor allem Adurol, vermögen, sofern die Normalzeit überschritten ist, nicht viel mehr herauszuholen. Der charakteristische Kurvenverlauf bleibt dabei erhalten.

Eine Erhöhung der Temperatur macht sich bei Metolhydrochinon wenig bemerkbar. Anders verhält sich der gewöhnliche Glycinentwickler, welcher sich bei einer Temperatursteigerung äußerst wirksam zeigt, und eine rasche Entwicklungsgeschwindigkeit bedingt. Jede benutzte Entwicklungssubstanz neigt sowohl bei Zunahme der Temperatur und Entwicklungszeit mehr oder weniger zur Schleierbildung.

Die bei Metol und Adurol auftretenden Meßergebnisse für kleinere Schwärzungen als $S = 0{,}1$, die bei längerer Entwicklungszeit niedere Werte zeigen, also in umgekehrtem Verhältnis zur Dauer des Entwicklungsprozesses stehen,

1) R. Glocker u. W. Traub, diese Zeitschr. **22**, 345—352, 1921.

1) Ann. d. Phys. **42**, 689, 1913; **46**, 289, 1915.



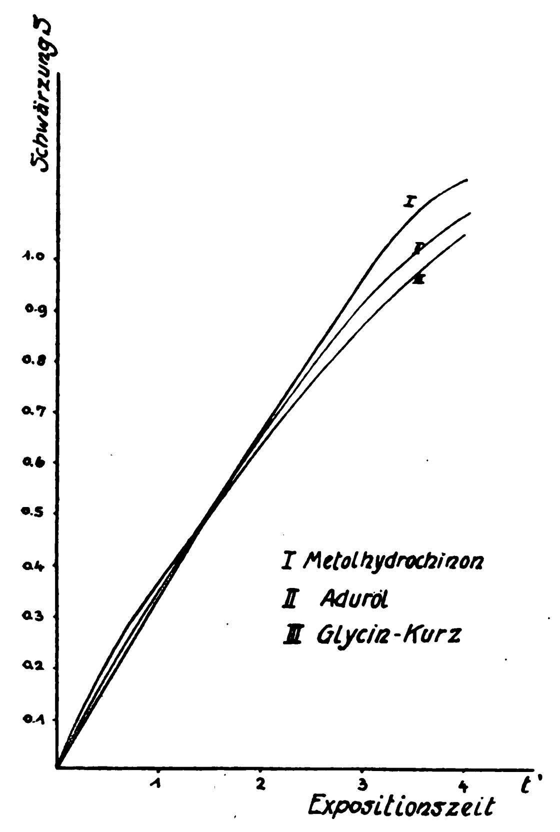


Fig. 1.

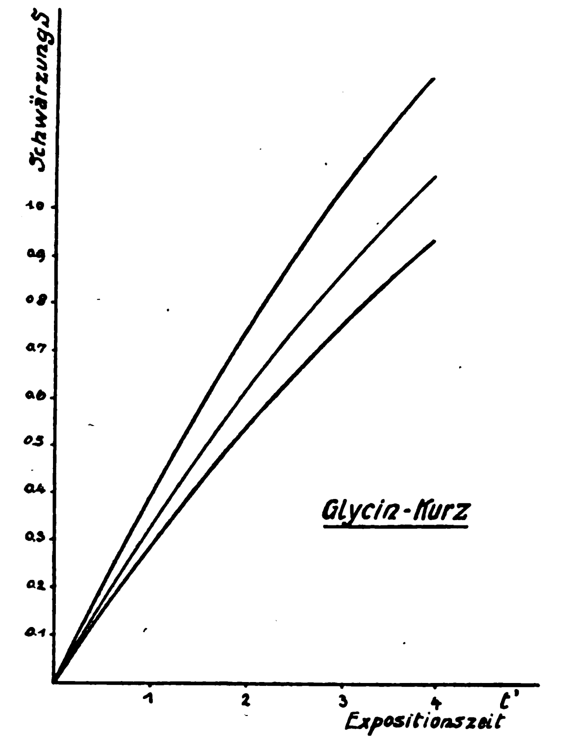


Fig. 2.

dürften abgesehen von den sonstigen Fehlerquellen, wie ungleicher Plattenguß, Beobachtung usw. die Begründung haben, daß bei anormaler Entwicklung die Bildung des chemischen Schleiers kräftiger einsetzt, als die zersetzende Wirkung der Entwicklersubstanz auf die Bromsilberemulsion, so daß nach Abzug der Schleierintensität von S die korrigierte Schwärzung kleiner erscheint. Bei größeren Werten von S kommt diese Korrektion weniger in Betracht. Durch entsprechende Bemessung der Temperatur und Entwicklungsdauer läßt sich für die benutzten Entwickler ein optimales Entwicklungsverfahren ausfindig machen, bei dem sich bis $S = 1 \div 1{,}3$ ein geradliniger Schwärzungsverlauf ergibt. Das Mischungsverhältnis bleibt dasselbe wie früher. Eine Abänderung erfährt nur die Zeit und Temperatur.

Ein Eingehen auf die charakteristischen Merkmale des Kurvenverlaufes dürfte sich erübrigen. Eine weitere Orientierung ist durch die vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Dr. Glocker[1]) und Dr. Traub gegeben, die auch Angaben enthält, inwieweit die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen mittels der Schwärzungskurve möglich ist.

Erwähnenswert ist noch, daß die stagnierende Entwicklung bei Benutzung von Adurol oder sonst irgendeiner Entwicklungssubstanz hinsichtlich der Plattenklarheit ungünstiger abschließen dürfte, als die Schalenentwicklung. Streifenbildung und Marmorierungen sind dabei häufig auftretende Begleiterscheinungen, herrührend von Strömungsvorgängen der Bromverbindungen, welche während des Entwicklungsprozesses an der Schichtseite der Platte zu Boden rieseln. Bei der Glycinstandentwicklung muß besondere Sorgfalt gegen jede Verunreinigung mit Sulfit vorherrschen, die sofort zu einem dichroitischen Gelbschleier führt. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß, je nach Behandlung der Entwickler, die angeführten Substanzen als ziemlich gleichwertig anzusehen sind. Handelt es sich darum, kleinere Schwärzungen deutlich hervorzuholen, so bietet der Glycinentwickler, wie bereits erwähnt, einen kleinen Vorteil.

Teil II: Untersuchung der photographischen Wirkung des Verstärkungsschirmes für Röntgenstrahlen.

In Zeitschriften der letzten Jahre finden sich über die Verstärkungswirkung der Folien Angaben vor, wonach sich eine 32fache Abkürzung der Expositionszeit erreichen lassen soll[2]), was

1) l. c.
2) Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen, Jahrg. 1920, Heft III, S. 319.

aber in der Praxis starkem Zweifel begegnete. Die Anschauung, daß mit wachsender Härte der Folienfaktor eine Steigerung erfahre, hat zweifellos seine Berechtigung, läßt aber bei Expositionen, in denen eine starke Absorption stattfindet, oder bei Aufnahmen von Spektren kurzwelliger Art mit Verstärkungsschirm die Frage entstehen, warum in diesen speziellen Fällen, wo doch in der Hauptsache nur kurzwellige Strahlungskomponenten vorliegen, sich nur eine 3—4fache Abkürzung der Expositionszeit ergibt. Der Grund also, daß die Wellenlängen allein für die außerordentlichen Schwankungen in der Verstärkungswirkung ausschlaggebend sind, war nicht zutreffend, sondern es müssen noch andere Faktoren hereinspielen, die zu klären versucht werden sollen. Für richtige Beurteilung des Verstärkungsfaktors, definiert durch: $V = \frac{t_0}{t_m}$, wobei:

t_0 = Expositionszeit ohne Verstärkungsschirm,
t_m = „ mit „ ,

wurde die bisher übliche Art der Untersuchung mit heterogenem Strahlengemisch verlassen und homogene Röntgenstrahlung gewählt, um für jede Wellenlänge den Verstärkungsfaktor festlegen zu können, wodurch sich eine vergleichende Wirkung der einzelnen Strahlungskomponenten ergibt und sich Schlüsse ziehen lassen, wie sich die Energietransformation der in dem *W* des Calzium-Wolframschirmes absorbierten Röntgenenergie gestaltet. Durch Vorversuche wurde zunächst die Richtigstellung der Anwendung des Verstärkungsschirmes hinsichtlich der Durchstrahlungsrichtung geklärt. Zur Untersuchung lag eine Heyden-, Cito- und Eppensfolie vor, welche alle drei noch unbenutzt waren. Als Sekundärstrahler wurde *Se*, *Ag*, *Ba* verwendet, deren K_α-Linien bei $\lambda = 1,10$, 0,56 und 0,39 Å liegen. Die Größe der Sekundärspannungen, deren primäre Konstanz durch eine Akkumulatorenbatterie erreicht wurde, wurde dem Anregungsgebiet dieser Elemente entsprechend gewählt. Mit den Folien wurden in jeder Reihenfolge, d. h. Antikathode—Platte—Folie und Antikathode—Folie—Platte zur völligen Sicherung des Resultates jeweils 2 Felder der charakteristischen Strahlungen bei durchweg gleichen Zeiten von 30″ exponiert und die Platten gemeinsam entwickelt. Bemerkenswert ist, daß von der Selenstrahlung mit einer Halbwertschicht von 0,13 mm *Al* keine Einwirkung auf die Platte festzustellen war. Die gänzliche Absorption erfolgt sowohl im Glas, als auch in den hintersten Schichten der Schirmmasse selbst. An dessen Stelle trat Molybdän ($K_\alpha = 0,71$ Å). In der Reihenfolge Platte—Folie war für weiche Strahlungskomponenten ein Nachlassen der Verstärkungswirkung wahrzunehmen, zurückzuführen auf die Absorption im Glas, die nur eine kleine Intensität an Licht und Röntgenenergie zur Auswirkung auf die Schichtseite der photographischen Platte gelangen läßt. Wandern die Strahlungskomponenten der kurzwelligen Seite zu, so werden die prozentualen Schwärzungsunterschiede in der Reihenfolge Platte—Folie und Folie—Platte geringer.

Für die Eppens- und Heydenfolie ist letztere Richtung günstiger als der umgekehrte Strahlengang. Bei dem Citoschirm mit seiner etwas dickeren Schicht ist bei harten Strahlen die Richtung Platte—Folie für die Verstärkungswirkung günstiger. Daß sich der Folienfaktor mit den einzelnen Strahlungskomponenten ändert, könnte aus den eben erwähnten Absorptionserscheinungen gefolgert werden. Ob er aber in einem funktionalen Zusammenhange mit λ steht und einem systematischen Verlauf unterliegt, oder sich in irgendeine Kurvenform einreiht, war nicht sicher. Um diese Änderung von *V* als Funktion von λ zu erhalten, wurde zunächst eine Serie von Platten so lange exponiert, daß für jede charakteristische Eigenstrahlung die Schwärzung gleich groß war ($S = 0,4$). Mit Ausnahme von *Ba*, *W* und *HgCl* wurden alle Strahler mit ungefilterter Strahlung erregt. Hierauf wurde der Schirm eingelegt und der Versuch unter denselben Betriebsbedingungen wiederholt. Die endgültige Festsetzung dieser Expositionszeiten geschah unter Zugrundelegung von vorher roh ermittelten Folienfaktoren. Um dabei progressive Schwärzungswerte zu erhalten, wurden für jede Substanz bei verschiedenen Belichtungszeiten 2 · Felder exponiert, deren Schwärzung einen Vergleich mit den Schwärzungswerten der ohne Folie exponierten Felder zuließen. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 3 enthalten. Von der kurzwelligen Seite ausgehend, nimmt der Folienfaktor in einem linearen Verhältnis bis zur Wellenlänge = 0,5 Å ab. Der gestrichelte Kurventeil ist als nicht ganz einwandfreie Fortsetzung des Linienzuges anzusehen, für den die dazwischen liegenden Punkte nicht ermittelt wurden. Der sprungartige Abfall bei $\lambda = 0,56$ Å ist auf die Erregung der charakteristischen Strahlung des Bromsilbers zurückzuführen. Hier überwiegt die Emission der Eigenstrahlung die Verstärkungswirkung der Folie.

Die Intensität dieser Schwärzungen, erhalten durch 2 Strahlungsenergien, die gleichzeitig zur Auswirkung auf die photographische Platte gelangen, steht im Zusammenhang mit den durch die Substanzen des *W* und Bromsilber absorbierten Röntgenenergien. Aus den Absorptions-

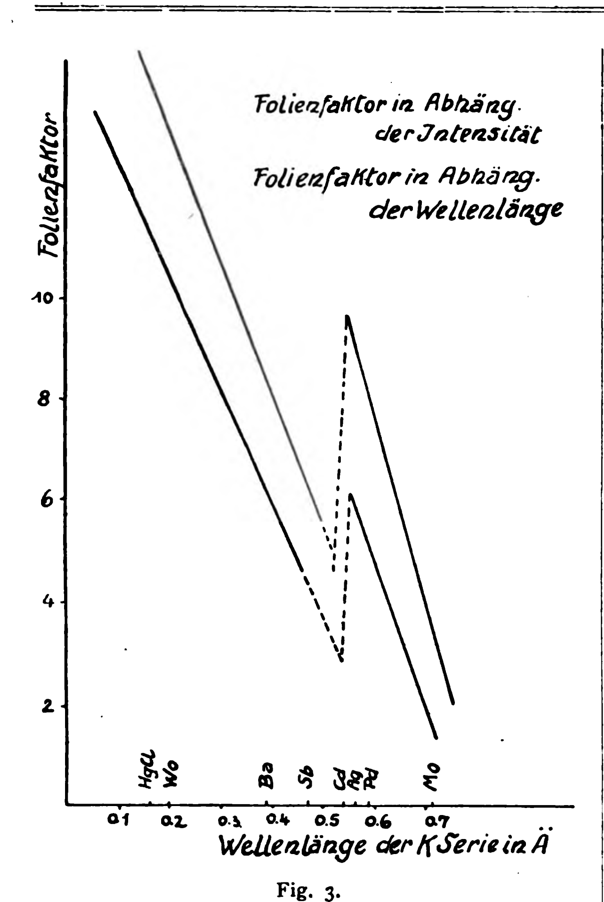


Fig. 3.

gesetzen ist ohne weiteres abzulesen, daß die wahren Absorptionskoeffizienten für W und Ag in einem konstanten Verhältnis stehen, und zwar im Verhältnis:

c_1 rechts der Absorptionsbandkante des Ag bei λ_{Ag},

c_2 links dieser bis $\lambda_W = 0{,}18$ Å,

c_3 von λ_W ab dem kurzwelligen Gebiet zu. Die Überlegung, inwieweit der Folienfaktor von dem Absorptionsverhalten abhängig ist, bedarf der Anführung der durch das W und Ag absorbierten Energiemengen:

Absorption des Ag: $J_0 - J_0 e^{-\mu_{Ag} \cdot d_{Ag}}$; für kleine Werte von d: $J_0 \mu_{Ag} d_{Ag}$,

Absorption des W: $J_0 - J_0 e^{-\mu_W d_W}$; für kleine Werte von d: $J_0 \cdot \mu_W \cdot d_W$,

Schwärzung der Platte: $S = a \cdot J_0 \mu_{Ag} d_{Ag}$, wo a konstant oder $f(\lambda)$,

Fluoreszenzintensität: $F = b \cdot J_0 \mu_W \cdot d_W$, wo b konstant oder $f(\lambda)$.

Wäre eine Konstanz des Verhältnisses $\frac{F}{S}$ vorhanden, so müßte der Folienfaktor in Kurve 3 für die Spektralbereiche, in welchen konstante Absorptionsverhältnisse vorliegen, wie z. B. zwischen λ_{Ag} und λ_W einen und denselben Wert aufweisen. Die Folgerung, daß in der Gleichung

$$\frac{F}{S} = \frac{b}{a} \frac{\mu_W}{\mu_{Ag}},$$

also $\frac{b}{a}$ nicht konstant sein kann, entspringt aus den Verstärkungseffekten, welche von Wellenlänge zu Wellenlänge eine Änderung zeigen. Es lassen sich 3 Fälle unterscheiden:

1. b ist $f(\lambda)$,
2. a ist $f(\lambda)$,
3. a sowohl wie b stehen in einem funktionalen Zusammenhang mit λ.

Welche von diesen 3 Möglichkeiten zutreffend ist, kann durch unsere Versuchsdurchführung nicht eindeutig geklärt werden. Es ist zwar anzunehmen, daß die Schwärzung der photographischen Platte durch die Röntgenstrahlen, mit der von ihr absorbierten Energie parallel geht, die bei gleicher auffallender Intensität mit der 2,8ten Potenz der Wellenlänge zunimmt. Wenn das Absorptionsverhalten des W in Verbindung mit dem Kurvenverlauf gebracht wird, so ist daraus zu schließen, daß die zur Leuchterregung beitragende absorbierte Energie nicht den wirksamen Anteil an der Schwärzung hat, welcher dem Absorptionsverhältnis beider Substanzen (W und Ag) entspricht. Beträgt dieses nach der Berechnung rechts der Absorptionsbandkante des Ag ungefähr 7,6 : 1 und links 1,35 : 1, so ist überraschend, daß gerade bei letzterem Zahlenverhältnis im kurzwelligen Gebiet der Verstärkungsfaktor rasch anwächst. Der Umsetzungskoeffizient der durch den Verstärkungsschirm absorbierten Röntgenenergie in Licht ist offenbar bei $\lambda > 0{,}49$ weitaus ungünstiger als für $\lambda < 0{,}49$ Å, die Strahlungsintensität der Fluoreszenz umso intensiver, je weiter wir ins kurzwellige Spektrum fortschreiten. Jedoch sind in diesem Bereich die diagnostischen Bilder infolge der geringen Absorptionsunterschiede und Streuungsverhältnisse schlecht. Die hierfür wertvollen Strahlungskomponenten, welche eine kontrastreiche Aufnahme bedingen, sind der langwelligen Seite der Absorptionsbandkante des Ag benachbart. Weiche Strahlungskomponenten $\lambda > 0{,}8$ Å kommen gar nicht zur Auswirkung. Das Maximum an Deutlichkeit und gutem Verstärkungseffekt würde eine stark belastbare Diagnostikröhre ergeben, mit annähernd homogener Strahlenzusammensetzung im Spektralgebiet 0,46 — 0,6 Å.

Die Aufnahme einer Schwärzungskurve mit Verstärkungsschirm zeigt im Vergleich der Röntgenschwärzungskurve, die als Funktion der Belichtungszeiten unter gleichen Strahlungsbedingungen (Ag-Strahler) ermittelt wurde, daß

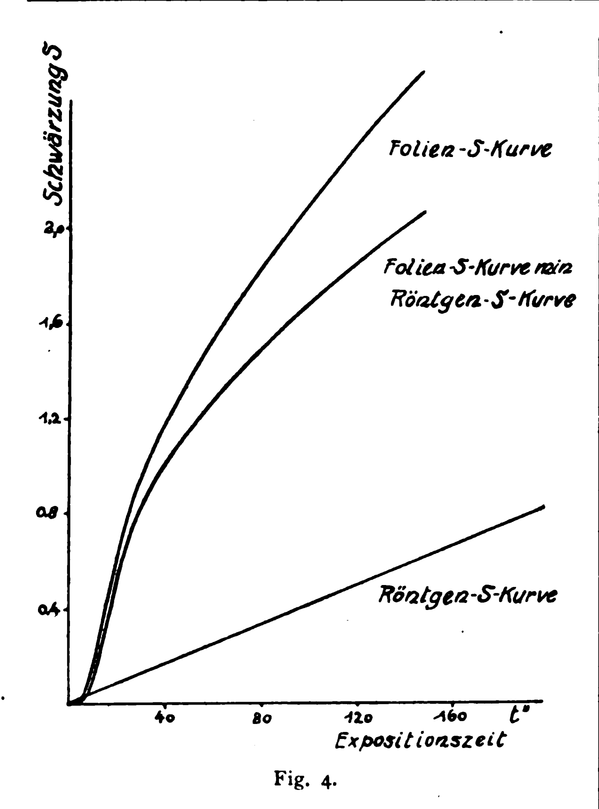


Fig. 4.

sie nicht als Gerade durch den Nullpunkt geht, sondern einen Schwellenwert aufweist, der deutlich in der Aufzeichnung zu erkennen ist (Fig. 4). Sie verläuft bis ungefähr $S = 1$ ziemlich steil und strebt in ihrem weiteren Verlauf in einer leicht gebogenen Geraden der x-Achse zu. Wird durch irgendeinen Punkt S eine horizontale Gerade gezogen, deren Schnittpunkte mit der Folien-S- und Röntgen-S-Kurve A und B sind, so ergibt sich aus dem Verhältnis B der Verstärkungsfaktor, der in einer Abhängigkeit von der Schwärzung A steht, bei welcher die ohne und mit Folie exponierte Platte verglichen wird. Er schwankt von $S = 0,4$ bis $S = 2,0$ zwischen 6,2 und 8, kann aber bei ganz geringen Schwärzungsgraden negativ werden.

Bei der Definition des Verstärkungsfaktors wurde auf die teilweise unzutreffenden Literaturangaben verwiesen. Die Abhängigkeit des Folienfaktors von λ, welche bei extrem harten Strahlen im günstigsten Falle eine 15fache Verstärkungswirkung ergab, ließ die Frage entstehen, ob es überhaupt prinzipiell möglich ist, für ein gefiltertes Strahlengemisch eine 30fache Abkürzung der Expositionszeit zu erreichen und wie verhält sich diese bei Änderung der Intensität durch eine Verschiebung der Röhre und entsprechende Einhaltung der Belichtungszeit, welche für Röntgenstrahlen, wie bereits nachgewiesen, proportional dem Quadrat der Entfernung ist. Die angestellten Voruntersuchungen mit einer mittelharten Strahlung, gefiltert durch 3,6 mm Al, gaben Aufschluß über den als Ausgangspunkt erforderlichen Röhrenabstand von 1 m, um bei einer Expositionszeit von $2''$ (abgestoppt mittels Sekundenschlagpendels) und eingelegtem Verstärkungsschirm Schwärzungswerte zu erhalten, welche im normalen Expositionsgebiet lagen. Voraussetzung für die Versuchsanordnung war Konstanz des Röhrenbetriebes und gemeinsame Entwicklung der Platten, von denen Felder zur photometrischen Vergleichsmessung dienen sollten. Bei einem Intensitätsverhältnis 1 : 4 war der Verstärkungsfaktor $21^1/_2$ und $18^3/_4$. Wurde die Änderung des Abstandes bei der Exposition mit einer weicheren Strahlungsgattung und der einer kurzwelligeren auf das drei- bzw. neunfache vorgenommen, so ergab sich der Faktor 18 und 15,2. Bei einer vierfachen bzw. neunfachen Intensität ist also die Verstärkungswirkung um 14,6 Proz. bzw. 18,5 Proz. größer. Das überraschende Resultat ist eine Änderung des Folienfaktors, der bei kleiner werdenden Intensitäten niedrigere Werte aufweist als für hohe. Die Untersuchung, inwieweit die Röntgenstrahlen bei einer lang andauernden Fluoreszenzerregung die Leuchtmassen des Verstärkungsschirmes zu einem Nachlassen ihrer Wirkung veranlassen, ließ keinen Zusammenhang mit der beobachteten negativen Änderung des Verstärkungsfaktors erkennen. Die photometrische Messung der Fluoreszenz F sollte zur Klärung dieser Frage den Beitrag liefern, ob F als Funktion der Röntgenintensitäten X einen überproportionalen Charakter zeigt. Dieser Einfluß auf die photographische Platte hätte dann als Kriterium für das Verhalten des Verstärkungsfaktors herangezogen werden können. Die Leuchtkraft des Verstärkungsschirmes war für eine photometrische Bestimmung von F zu gering. An einem Ossalschirm, von dem ein analoges Verhalten der Helligkeitsverhältnisse in $f(\lambda)$ zu erwarten ist, wurden mittels eines Martens-Photometers Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. Das Ergebnis zeigt Fig. 5, welche einen völlig proportionalen Verlauf zwischen F und X aufweist. Eine Aufzeichnung der charakteristischen Kurve als Funktion von J, wo J Milliampère, war nicht angängig. Es mußte zuerst das Intensitätsverhältnis einer charakteristischen Strahlung für J mittels Elektroskops bestimmt werden, welches auf dem Prinzip einer Proportionalität der Ionisation mit der Intensität der Eigenstrahlung beruht. Auch die Versuchsbestimmungen über das Nachleuchten, welche bei den neueren Folien photographisch erst dann nachgewiesen werden konnte, wenn der Schirm mehrere Minuten einem Strahlenkegel unmittelbar ausge-

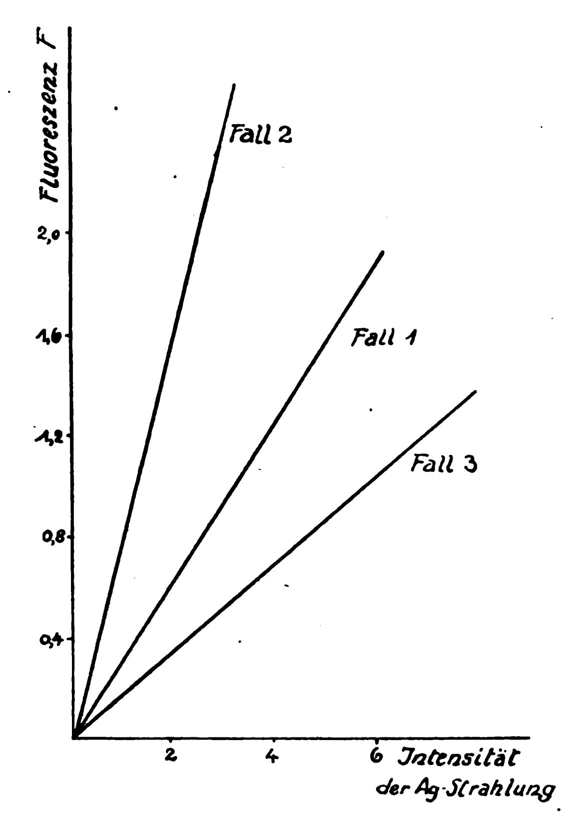


Fig. 5.

setzt war, ließen keine Auslegung zu, welche in Verbindung mit dem variablen Folienfaktor gebracht werden konnte. Die bereits erwähnte Zusammenwirkung der Licht- und Röntgenstrahlenenergie führte zu der Überlegung, ob nicht an Stelle des Bunsenschen Reziprozitätsgesetzes (gleiche Schwärzungen für gleiche Lichtmengen $= i \cdot t \cdot$ konstans), dessen Gültigkeit für heterogene und homogene Röntgenstrahlung nachgewiesen wurde, infolge der überwiegenden Lichtwirkung das Gesetz Schwarzschilds $i_1 \cdot t_1^p = i_2 \cdot t_2^p$ zu setzen ist, nach dem die Bromsilberemulsion die Eigenschaft hat, von der einstrahlenden Energie um so weniger zu absorbieren, je langsamer die Energie zuströmt. Die experimentelle Bestimmung des Exponenten p, der sich für die Hauff-Röntgenplatte bei weißem Licht im Mittel zu 0,93 ergab, bestätigte die Annahme, daß sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht die Änderung des Verstärkungsfaktors mit der Strahlungsintensität zusammenhängt.

Das Bunsensche sowie das Schwarzschildsche Gesetz, zueinander in Beziehung gebracht, führen zu einer Formel, welche die Abhängigkeit der Verstärkungswirkung von der Intensität angibt.

Die Verstärkungsfaktoren seien für

Fall I: $v_1 = 21{,}5$; $v_2 = 18^3/_4$, $i_1 = 4$; $i_2 = 1$;

Fall II: $v_1 = 18{,}0$; $v_2 = 15{,}2$, $i_1 = 8{,}9$; $i_2 = 1$.

Aus $\lg\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = \frac{1-p}{p} \cdot \log\frac{i_1}{i_2}$ ergibt sich für

Fall I: $p_1 = 0{,}915$,

Fall II: $p_2 = 0{,}93$.

In ähnlicher Weise läßt sich eine rechnerische Bestätigung der gefundenen experimentell ermittelten Verstärkungsfaktoren ableiten. Die ausgeführte Kontrollrechnung, in welche die durch die Versuche gegebenen Zahlenwerte der Zeit und mithin die Verstärkungsfaktoren eingesetzt sind, liefert die Erklärung der variablen Verstärkungsfaktoren bei Bestrahlungen mit verschiedenen Intensitäten. Derartige Schwankungen sind unabhängig von den Eigenschaften des Verstärkungsschirmes, wohl aber begründet durch die Zusammenwirkung von Licht und Röntgenstrahlen, deren photographische Wirkungen durch verschiedene Gesetze bedingt sind. Ganz schwache Verstärkungswirkung, also bei geringer Intensität, wie sie die Absorption in großen Schichtdicken, Metallen, mit sich bringt, oder wie sie bei Spektren vorliegt, ist darauf zurückzuführen.

Der vorliegende Auszug, ein Teil aus der Dissertation „Zur Methodik der Metalluntersuchung mittels Röntgenstrahlen" wurde im Oktober 1920 bis Oktober 1921 im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Glocker, Leiter des Röntgenlaboratoriums, für die vielseitige Anregung und Belehrung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

(Eingegangen 6. Dezember 1922.)

Sekundäre Elektronenemission in Glühkathodenröhren.

Von A. Goetz.

(Auszug aus der Göttinger Dissertation[1]).)

1) Die vorliegende Arbeit ist im Dezember 1920 beendet, sie konnte aber aus Rücksicht auf die Patentierung einiger in der Technik brauchbaren Ergebnisse nicht früher veröffentlicht werden. — Der Unterschied zwischen diesem Auszug und der Originalarbeit besteht hauptsächlich darin, daß experimentelle Notizen und ziemlich umfangreiches Tabellenmaterial weggelassen wurden.

A. Einleitung.

1. Vorarbeiten von Hull und Hausser.

Die vorliegende Arbeit fußt auf der von Hull[1]) entdeckten und beschriebenen Erscheinung des Auftretens sekundärer Elektronenemission in Hochvakuumgitterröhren.

Er hat bei seinen Versuchen die in Fig. 1 angegebene Schaltung benutzt und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

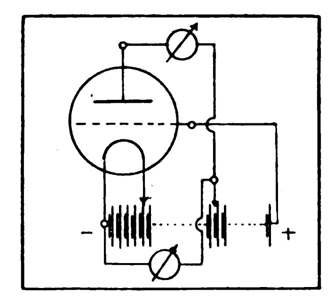


Fig. 1.

Werden die Elektrodenbezeichnungen für die normale Eingitterröhre in der Beschreibung beibehalten, so wird in der „Dynatron"schaltung an das Gitter eine hohe konstante Spannung angelegt, die positiv gegen die Kathode ist. Das Anodenpotential wird von dem Potential der Kathode (o) bis zur Höhe der Gitterspannung gesteigert, wobei der Anodenstrom (E_a) durch ein in den Anodenkreis gelegtes Galvanometer gemessen wird.

Die Hullschen Diagramme (Fig. 2) zeigen zunächst ein rapides Ansteigen des Anodenstromes bei anwachsendem Anodenpotential. Früher oder später wird ein Maximum erreicht, wonach der Strom wieder sinkt und unter Umständen seine Richtung umkehrt, so daß die Anode anscheinend Elektronen verliert, statt

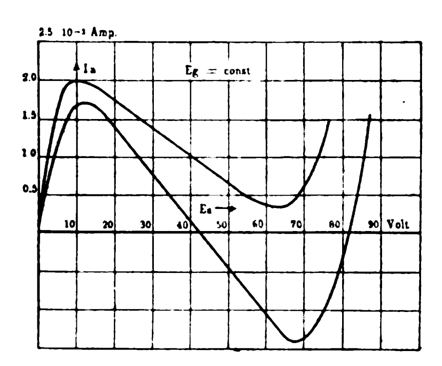


Fig. 2.

solche von dem Glühdraht zu empfangen. Bei weiterer Steigerung der Anodenspannung wird ein Minimum des Stromes erreicht, wonach er wieder „bis zu seiner vorher erreichten Höhe" ansteigt.

Hull erklärt diesen Vorgang mit der Emission von Sekundärelektronen, die aus der Anode austreten können, da die primären Elektronen infolge der Beschleunigung durch das hohe Gitterpotential mit großer Wucht an die Anode prallen und der Anode ein positives Potential am Gitter gegenübersteht.

Mit steigender Anodenspannung nimmt die Sekundäremission zu, „bis das Gitter nicht mehr genügend positiv ist, alle Elektronen abzuführen", so daß die Zahl der an die Anode treffenden Elektronen größer ist als die Zahl der heraustretenden. (Nochmaliges Ansteigen der Charakteristik.)

Die Gesichtspunkte, nach denen jene Arbeit abgefaßt ist, liegen auf der technischen Verwendbarkeit des negativen Verlaufes der Charakteristik zu Sende- und Verstärkerzwecken. Für diesen Fall sind die Differentialgleichungen aufgestellt und eine große Zahl von Versuchen gemacht.

Aus den Ausführungen von Hull geht hervor, daß die Verwendung des „Dynatrons" zu oben genannten Zwecken wirtschaftlicher ist als der Gebrauch der üblichen Röhren, sobald es gelingt, den Strom sekundärer Elektronen größer zu machen als den der primären. Wird nämlich dieser Strom benutzt, so ist man nicht mehr in dem Maße wie heute gezwungen, einen Kompromiß zwischen der Ergiebigkeit und der Lebensdauer des Glühfadens zu schließen, was ja die Verwendung von Röhrensendern in der Technik mechanischen Hochfrequenzerzeugern gegenüber im Großbetrieb unwirtschaftlich gestaltet. Verwendet man dagegen die sekundären Ströme zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen, so ist man von der Emission des Glühdrahtes bedeutend unabhängiger.

1) Hull, Jahrb. f. drahtl. Tel. 14, 47, 157, 1914.

Eine Erwiderung fand diese Arbeit durch K. W. Hausser[1]), der nachwies, daß eine größere Nutzleistung der üblichen Röhrenschaltung gegenüber (bei gleicher Fadentemperatur) nur dann möglich ist, wenn eine bestimmte Konfiguration der Elektroden vorhanden ist, die aber auf große technische Schwierigkeiten stößt. Ein weiterer Einwand ist der Hinweis, daß die Zahl der sekundären Elektronen über 300—500 Volt Anodenspannung nicht weiter anwächst. (Auf diesen Punkt soll an anderer Stelle zurückgekommen werden.) Außerdem werde bei „Benutzung hoher Spannungen ein sehr ungünstiger Nutzeffekt erzielt, dadurch daß in Zeiten hoher Spannungen große Stromstärken vorhanden wären. Es wären dies gerade die umgekehrten Verhältnisse, wie man sie zur Erzielung eines günstigen Nutzeffektes benutzt. Da eine wesentliche Energiesteigerung der Röhre aber praktisch nur durch eine hohe benutzte Spannung erreicht werden kann, so muß gesagt werden, daß die Sekundärstrahlenröhre für kleine Leistungen nur dann praktisch brauchbar werden kann, wenn es gelingt, eine große Zahl von sekundären Elektronen zu erreichen und, daß für hohe Leistungen der Sekundärstrahlenröhre neben der Rückdoppelungsröhre keine Bedeutung zukommen wird".

2. Ziel der Arbeit.

In der Hullschen Arbeit wird über die Gesetze, denen die Emissionen folgen, über die Abhängigkeit des Verlaufes der Charakteristik von der Konstellation der Elektroden, allgemein, über die meines Wissens bis jetzt noch nicht untersuchten statischen Vorgänge in einer Gitterröhre mit einer höheren Gitter- als Anodenspannung nichts ausgesagt.

Gewöhnliche Senderöhren sind, wie aus der Hausserschen Arbeit hervorgeht, für diese Versuche unvorteilhaft, während Hull bei seinen Spezialkonstruktionen den Wert 20 für das Verhältnis von sekundärer Emission zur primären erzielte.

Alle diese Widersprüche können allein durch eine eingehende Untersuchung der Verhältnisse in einer Sekundärstrahlenröhre geklärt werden.

Es ist daher weniger Wert darauf gelegt worden, von vornherein eine Röhre von großem technischen Wert, d. h. hoher Sekundäremission, zu konstruieren, als an Hand möglichst fehlerfreier Versuchsbedingungen diese Vorgänge zu untersuchen.

1) Hausser, Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern 19ff., 1920.

B. Experimentelle Vorarbeiten.

1. Zweck und Konstruktion der Röhren.

Nach ausgedehnten Voruntersuchungen an technischen Sende- und Verstärkerröhren ergab sich, daß einerseits das Vakuum in diesen Röhren für exakte Messungen unbefriedigend war, andererseits die Gitter entweder so große Oberflächen hatten, daß der größte Teil der Emission des Drahtes an das Gitter trat, oder so empfindlich waren, daß sie in kurzer Zeit durch das Bombardement der Sekundärelektronen zerstört wurden.

Der Bau besonderer Röhren erwies sich also als unumgänglich notwendig.

Sie mußten folgenden Bedingungen genügen:

1. Feindrähtiges Gitter mit großem Durchgriff für die primären Elektronen.
2. Große Oberfläche des Gitters, so daß es erhebliche Stromdichten verträgt.
3. Abschirmung der Elektronenbahnen gegen die Glaswand.
4. Bestes Vakuum, das ungefälschte Effekte gibt und das Anlegen hoher Spannungen erlaubt.

Fig. 3 zeigt die Ausführung der endgültigen Konstruktion.

Die Röhre ist von zylindrischer Form; in ihrer Längsachse liegt die Kathode und die Anode. Das Material ist „Gundlacher" Glas.

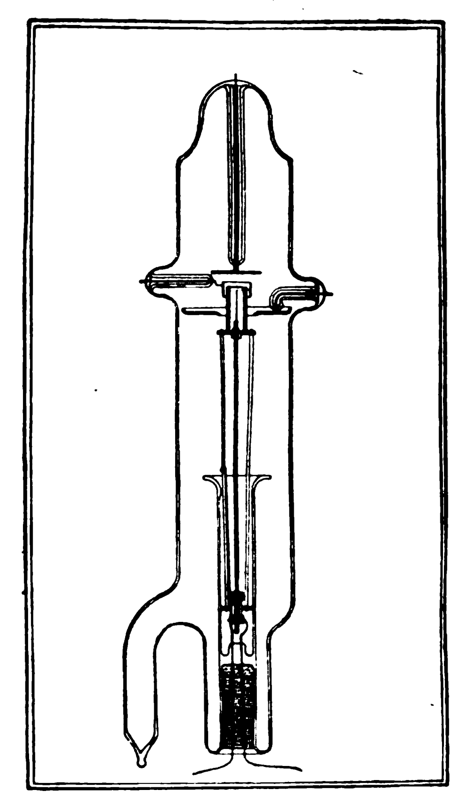


Fig. 3.

Die Kathode hat die Konstruktion der Glühkathode der Röntgenröhre nach Coolidge[1]). Sie besteht aus einem oben offenen Eisenzylinder von 3 mm lichter Weite. Dieser Zylinder ist nach unten abgeschlossen, bis auf eine 2,5 mm breite Öffnung. Er wird von einem Gestell dreier Eisenstäbe getragen, die ihrerseits in ein oben offenes Glasrohr eingeschoben sind. Am Fuße dieses Glasrohres sind zwei Stromzuleitungen mit *Pt*-Drähten eingeschmolzen. Die negative Zuleitung ist mit dem Eisengestell leitend verbunden, die positive ist an einer Zuführung, die gleichfalls aus einem Eisenstab besteht, angeschraubt, der durch Quarzröhren isoliert durch das Gestell hindurchgeführt und an seinem oberen Ende mit einer weiteren Quarzisolierung in die Öffnung des Gehäuses hineinragt. In dem Gehäuse ist eine Spirale aus Wolframdraht so befestigt, daß das eine Ende an dem durch die Quarzisolierung hindurchgehenden Stab, das andere Ende der Spirale an dem Eisenzylinder selbst befestigt ist. Die äußeren Drähte sind innerhalb des Sockels zu Klemmen geführt. Die Wolframspirale besteht aus $3^1/_2$ Windungen. Der Draht ist 0,23 mm stark.

Der Zweck der geschlossenen Kathode war folgender: Es hatte sich bei allen Messungen an technischen Röhren herausgestellt, daß ein ziemlich bedeutender Prozentsatz (bis 30 Proz.) der emittierten Elektronen die Anode nicht erreicht. Quantitative Messungen waren somit von vornherein ausgeschlossen. Die Coolidge-Kathode schirmt nun alle Elektronen ab, die nicht in einer bestimmten Richtung austreten und verursacht durch den Verlauf der Feldlinien in ihrem Innern eine Parallelrichtung der austretenden Elektronen. Es ist somit unmöglich gemacht, daß sich unkontrollierbare Massen an der Glaswand häufen. Es wurde vorher versucht, diesen Nachteil durch Versilberung des Röhreninnern zu umgehen, doch waren hierbei die Ergebnisse unbefriedigend, weil die Silberschicht nicht vollkommen zu entgasen war. Das von Langmuir[2]) angegebene Verfahren, durch Kathodenzerstäubung die Glaswände leitend zu machen, scheiterte an der Schattenwirkung der Elektroden und an der Unmöglichkeit, die Zuführungen zu den Elektroden, die sich auf verschiedenen Potentialen befinden, einwandfrei zu isolieren. Allerdings besitzt die Anbringung einer geschlossenen Glühkathode den Nachteil, daß das Sättigungspotential bei normalen Heiztemperaturen ungewöhnlich hoch liegt, wie das Strom-Spannungsdiagramm in jeder Glühkathoden-Röntgenröhre zeigt (10000 bis 20000 Volt).

Das Gitter besteht aus einem zickzackförmig ausgeschnittenen Streifen aus 0,2 mm starkem Tantalblech, das kreisförmig zusammengebogen war und so einen Durchmesser von 0,9 mm besaß. Hieran war ein Eisendraht angenietet, der in einer Glasröhre bis zur Einschmelzstelle geführt war. Über die Zacken des Gitters war ein 0,09 mm starker Wolframdraht gewickelt, so daß ein sehr feinmaschiges Netz entstand, dessen Oberfläche einen Abstand von 2 mm von dem oberen Rand der Glühkathode hatte, dessen Ränder aber sich um die Kathode legten und noch 3 mm über sie griffen, so daß es unmöglich war, daß Elektronen austreten konnten, ohne das Gitter zu passieren. Außerdem soll das zu einem Zylinder zusammengebogene Tantalblech die fokusierende Wirkung des Kathodenzylinders unterstützen, so daß die Elektronen nicht zur Glaswand laufen können und gezwungen sind, nach Möglichkeit in senkrechter Richtung zu der Maschenebene des Gitters hindurchzutreten. Die Maschen des Gitters waren aus möglichst dünnem Draht hergestellt, damit der Verlust an primärem Emissionsstrom am Gitter gering war, andererseits waren sie in größter Nähe der Kathode angebracht, um einen möglichst großen Einfluß auf die Emission zu haben.

Die Anode bestand aus einem kreisförmig geschnittenen Tantalblech von ebenfalls 0,2 mm Stärke. Der Kreis hatte einen Durchmesser von 20 mm. In seinem Mittelpunkte war senkrecht ein Eisendraht angenietet, der ebenfalls bis zu seiner Einschmelzstelle in einem Glasrohr geführt war. Der Abstand der Anodenfläche von der Gitterfläche betrug 14,5 mm bzw. 3 mm. Dies ist der einzige Punkt, in dem sich die beiden Röhren unterscheiden. — Die Anode hat einen so großen Durchmesser, daß sie alle vom Gitter kommenden Elektronen auffangen muß. Die Versuche zeigten, daß diese erstrebten Ziele erreicht wurden.

Obige Bedingungen 1 und 2 werden also erfüllt, und zwar Bedingung 1 durch die geschilderte Form des Gitters, Bedingung 2 durch die große Oberfläche der das Gitter ringförmig umgebenden Elektrode. Somit ist die Oberfläche des Gitters vergrößert, ohne damit den Flächeninhalt der Elektrodenteile, mit denen die Primärelektronen auf ihrem Wege durch das Gitter in Berührung kommen, zu vergrößern. Da es gleichzeitig erwünscht war, den sekundären Elektronen ein höheres positives Potential gegenüberzustellen als das, welches beschleunigend auf die primären wirkt (Gitterpotential),

1) Coolidge, Phys. Rev. **2**, 409, 1913.
2) Langmuir, diese Zeitschr. **15**, 350, 1914.

so erhielt der „Ring“ als sekundäre Anode eine vom Gitter isolierte Zuführung.

Diese sekundäre Anode besteht aus einem kreisringförmig geschnittenen Tantalblech. Der innere Durchmesser betrug 15 mm, der äußere 40 mm. Er lag konzentrisch um Gitter und Kathode.

Um keine erheblichen Änderungen der Äquipotentialflächen durch das Feld der Zuleitungsdrähte und Träger der Elektroden herbeizuführen, wurden diese Leitungen, direkt an der Elektrode beginnend, in ihrem ganzen Verlauf in Glasröhren gefaßt, welche zur Erleichterung der Entgasung an den den Elektroden abgewandten Seiten mit Löchern versehen waren.

Um Isolierschwierigkeiten zu entgehen, waren die Zuführungen nicht auf dem Sockel vereinigt, sondern an den Einschmelzstellen waren mit Wasserglas-Kreide-Mischung Messingrohre aufgekittet, die je eine Klemmschraube trugen. Allein die Zuführungen des Heizstromes befanden sich auf dem Sockel. Sämtliche verwendeten Bleche stammten aus unbrauchbar gewordenen Senderöhren, desgleichen die zur Zuführung dienenden Eisendrähte. Nur die Kathode hatte sich noch nicht im Vakuum befunden. Die Metallteile waren somit schon stark entgast.

Wie erwähnt, wurden die Messungen mit zwei verschiedenen Anodenabständen ausgeführt, bei welcher Änderung es notwendig war, die Röhre aufzusprengen, einen neuen Röhrenkopf anzublasen und von neuem zu evakuieren. Infolgedessen, auch weil der Glühdraht erneuert werden mußte, war eine genaue Reproduktion der Verhältnisse zwischen den nicht veränderten Elektroden nicht möglich. Doch waren diese Abweichungen nicht bedeutend.

2. Die Evakuierung.

Bei der Herstellung des Hochvakuums mit dem erforderlichen Reinheitsgrade kam als erschwerender Umstand hinzu, daß das Versuchsrohr abgeschmolzen werden mußte, eine Forderung, die bei den bisher mit Hochvakuum ausgeführten Arbeiten nicht gestellt worden war. Hierdurch tritt deswegen eine große Schwierigkeit auf, weil bei den verlangten Reinheitsgraden die durch Erhitzung der Abschmelzstelle frei werdenden Gase bei der Evakuierung nur zum geringsten Teile entfernt werden können, da vorher die Abschmelzstelle nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden kann.

Die bei der Evakuierung eingeschlagenen Methoden sind a. a. O.[1]) ausführlich beschrieben worden. Es sollen daher nur die im Verlauf dieser Arbeit angewendeten wichtigsten Vakuumkriterien erwähnt werden. Anfänglich wurde ein hochempfindliches Mac Leodsches Manometer benutzt. Die Messungen ergaben einen Partialdruck, der kleiner als 10^{-6} mm war. Allein die zahlreichen Fehlerquellen (z. B. die Ausbildung statischer Ladungen an den Wänden der Kapillaren) wie auch die erhebliche Volumenvergrößerung des Hauptvakuums machte diese Methode ungeeignet. Es wurden daher neben den Lichterscheinungen im Vorvakuum die Bestimmung der Gültigkeit der für Elektronenströme bestehenden Gesetze angewandt.

War die Temperatur der Kathode ausreichend, um meßbare Elektronenströme zu liefern, so wurden bei konstantem Anodenpotential (300 Volt) die Abhängigkeit des Anodenstromes bzw. des Gesamtemissionsstromes von der Zeit gemessen. Eine solche Kurve zeigt Fig. 4. Zunächst ist der Strom gering,

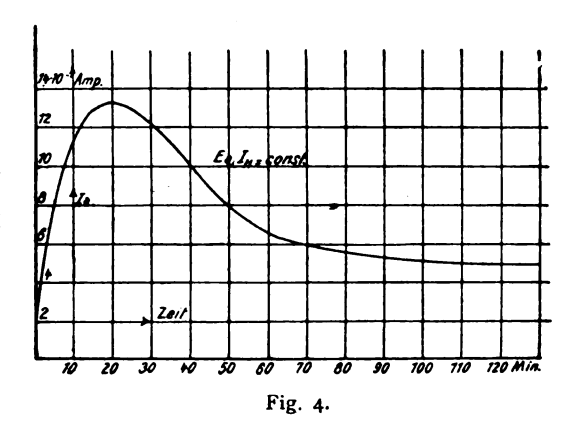


Fig. 4.

um nach längerer Erhitzung stark anzusteigen, da die an dem Glühfaden okkludierten Gase langsam abgegeben werden, so daß Ionisierung in dem Raum zwischen Kathode und Anode eintritt und die entstehenden positiven Ionen an den am stärksten negativen Teil der Röhre, an die Kathode treten. Dieses Ionenbombardement kann so stark werden, daß der Glühfaden zerstört wird. Infolgedessen muß, wie oben beschrieben wurde, die Pumpgeschwindigkeit gesteigert werden, ebenso darf man auch nur mit kleinen Temperaturstufen ansteigen. Wird die Gasabgabe kleiner als die jeweils abgesogene Gasmenge, so werden die Ströme geringer, um sich schließlich einem bestimmten Wert anzuschließen, welcher der Größe der reinen Elektronenströme entspricht. Dabei wurde die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß, wenn der Draht anfänglich auf eine bestimmte konstant gehaltene Temperatur gebracht worden war, seine Emission einen Wert annahm,

---

1) Goetz, „Physik und Technik des Hochvakuums“, Braunschweig 1922.

der nach seiner völligen Entgasung nicht annähernd mehr erreicht wurde. Ein sehr empfindliches Kriterium ist die Erreichung der „Temperatursättigung", d. h. die Erscheinung, daß eine Steigerung von einer gewissen Temperatur an bei gleichem Anodenpotential keine Steigerung des Emissionsstromes hervorbringt[1]).

Das empfindlichste Mittel, die völlige Entgasung der Röhre festzustellen, ist die Aufnahme der Hysteresiskurve der Glühkathode: Bei konstantem Anodenpotential wurde der Emissionsstrom als Funktion des Heizstromes des Glühdrahtes aufgenommen. Im idealen Vakuum müßte einer bestimmten Heizstromstärke bei der Messung im an- wie absteigenden Sinn der gleiche Elektronenstrom entsprechen. Ist das Vakuum aber noch nicht vollkommen, so zeigt sich, daß bei Messungen im ansteigenden Sinne bei einer bestimmten Temperatur kleinere Elektronenströme entsprechen als im absteigenden Sinne. Fig. 5 zeigt den Verlauf dieser Kurve bei schlechtem Vakuum,

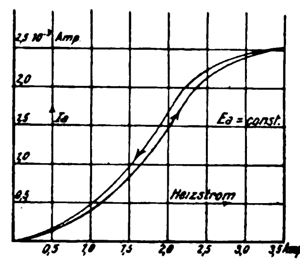


Fig. 5.

Fig. 6 bei fast völlig entgaster Röhre. Dieser Vorgang ist folgendermaßen zu erklären: Bei steigender Temperatur gibt der Draht Gas ab,

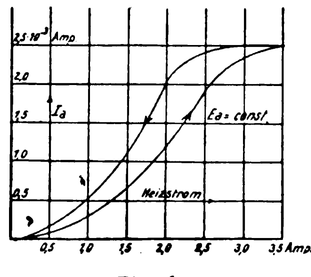


Fig. 6.

das nicht sogleich abgesogen werden kann. Infolgedessen steigt ständig der Gasgehalt der Röhre und damit die Ionenströme. Die Gasabgabe des Drahtes geht schneller vor sich als die Quecksilberdampfpumpen absaugen können, so daß der Druck im Entladungsraum wächst und daher bei absteigenden Temperaturen der Draht scheinbar mehr Elektronen emittiert als vorher. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Germershausen[1]) gemacht. So ließ sich bei diesen Versuchen feststellen, daß der Flächeninhalt der Schleife von der Dauer einer Messung abhing. Bei einer solchen Messung, die sich über 15 Minuten erstreckte, war die Schleife bedeutend breiter (bei gleicher Pumpgeschwindigkeit) als bei einer Meßdauer von 5 Minuten.

Schlüsse auf die Güte des Vakuums erlaubt auch die von Barkhausen[2]) angegebene Schaltung. Man legt an das Gitter einer Röhre eine hohe positive Spannung, während die Anode über ein empfindliches Galvanometer mit der Kathode verbunden wird. Tritt Ionisation auf, so treten die positiven Ionen an den am stärksten negativ geladenen Teil, die Anode, so daß diese positiv aufgeladen wird, wodurch der Anschein erweckt wird, als verliere die Anode Elektronen. Die Empfindlichkeit dieser Methode hängt aber von der Konstellation der Elektroden ab, denn wie später gezeigt werden soll, treten bei dieser Schaltung unter Umständen bis zu 30 Proz. der von der Kathode emittierten Elektronen an die Anode.

Von den bekannten Vakuumkriterien erschien es am zuverlässigsten, aus der Fläche der Hysteresisschleife auf die Güte des Vakuums zu schließen, denn in fertigen Sende- und Verstärkerröhren, bei denen alle anderen Meßmethoden auf einen ausgezeichneten Reinheitsgrad schließen ließen, zeigten sich noch oft sehr deutliche Schleifen, sogar bei einer Coolidgeschen Röntgenröhre, die für eine Belastung bis 80000 Volt evakuiert war. Bei dieser Methode ist aber zu beachten, daß die Messung nur an einer ausgeruhten Röhre einwandfrei gemacht werden kann, denn wenn es dem Glühfaden vor der Vakuumprüfung nicht möglich war, die während längerer Arbeit im Glühzustande abgegebenen Gase wieder zu absorbieren, so tritt auch keine Änderung des Anodenstromes der geschilderten Art auf. Läßt man ihm aber dazu etwa 12 Stunden Zeit, so kann der Effekt meist sehr gut beobachtet werden. Wahrscheinlich ist dabei auch die Glaswand beteiligt, deren Erhitzung durch strahlende Wärme eine große Zahl von Elektronen entbinden mag. Völlige Freiheit von Hysterese ist nur sehr schwer und nur auf Kosten der Lebensdauer des Glühdrahtes zu erzielen. Da es aber bei den verwendeten Röhren auf die möglichste Entfernung der Restgase ankam, so mußte auf große Haltbarkeit verzichtet werden.

1) Langmuir, l. c.

1) Germershausen, Ann. d. Phys. 51, 705, 1916.
2) Barkhausen, diese Zeitschr. 21, 1, 1920.



Dazu ist nämlich erforderlich, daß der Draht vor dem Abschmelzen einige Stunden auf eine Temperatur, die nur ca. 300 Grad unter dem Schmelzpunkt des Wolframs liegt (pyrometrische Bestimmung), erhitzt werde. War das Vakuum gut, so zeigte sich nicht der geringste Zerstäubungsniederschlag an der Glaswand. (Im Gegensatz zur Arbeit von Hüttemann, s. u.) Im anderen Falle war sie bis zur Undurchsichtigkeit geschwärzt.

Außerdem wurde noch folgende Beziehung zwischen der Emission eines glühenden Drahtes und dem Reinheitsgrad gefunden:

Bei Versuchen über den Verlauf des Temperaturkoeffizienten des Wolframs wurde der Glühdraht in eine Wheastonesche Brücke gelegt (Fig. 7). Es zeigte sich sehr deutlich eine

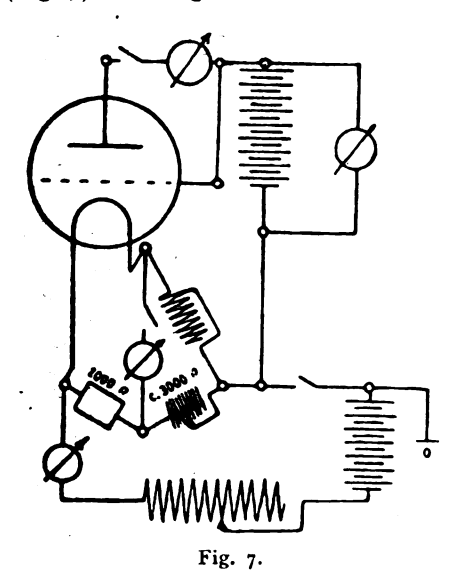


Fig. 7.

Widerstandsabnahme, sobald an die Anode eine positive Spannung gelegt wurde. Diese Änderung war bei völlig entgasten Drähten geringer als bei Drähten, die noch Gasreste enthielten, aber größer bei noch nicht behandelten Fäden. Eine Erklärung dieses Vorganges wurde darin gesucht, daß die Anwesenheit einer Gashaut die Austrittsarbeit vergrößert, daß aber der Ionenanprall, der durch die Existenz dichter okkludierter Gasschichten verursacht wird, die Emission erleichtert. Genauer untersucht wurden diese Erscheinungen nicht, als außerhalb des Bereiches der Arbeit liegend, doch ist es vielleicht nicht ganz fruchtlos, hierauf eine Methode zur Ermittelung der Gasreste in einer Glühkathodenröhre zu gründen.

Während der Evakuierung nicht völlig zu beseitigende Ionisationsströme wurden den vorhandenen Quecksilberdämpfen zugeschoben, welche die Diffusionspumpe nicht abzusaugen vermag. Beim Ausfrieren wurden sie kurz vor dem Abschmelzen beseitigt. Allerdings mußte darauf geachtet werden, daß die Dämpfe nicht zu dicht wurden, weil sie erfahrungsgemäß zerstörend auf den Glühdraht wirken.

Welche experimentellen Schwierigkeiten bei diesem Verfahren zu überwinden waren, erhellt aus der Tatsache, daß 21 Röhren gebaut werden mußten, bis das geforderte Vakuum erreicht wurde.

3. Die Technik und Genauigkeit der Messungen.

Bei der Untersuchung der Vorgänge, die sich in einer Röhre abspielen, handelt es sich in der Hauptsache um Aufnahmen von Charakteristiken nach den verschiedenen Gesichtspunkten.

Als Spannungsquelle diente neben Hochspannungsbatterien eine Hochspannungsgleichstromdynamomaschine von 15000 Watt Leistung und 5000 Volt maximaler Spannung.

Zur Erzeugung der verschieden hohen Potentiale an der Röhre wurden Spannungsteiler benutzt, deren Widerstand mindestens 20 mal kleiner war als der jeweilige Röhrenwiderstand.

Große Sorgfalt erforderte die Isolierung der Röhre und der Instrumente, wobei ausschließlich Hartgummi in Verwendung kam. Überhaupt verursachte die einwandfreie Isolierung beträchtliche Schwierigkeiten; so ließ sich z. B. die mit der Betriebsdauer wechselnde Glasleitfähigkeit der Röhre trotz sorgfältigster äußerer Reinigung nieht beseitigen. Da für den Bau der Röhre nur Gundlacher Glas in Frage kam (da es das einzige Glas ist, das den auftretenden erheblichen Temperaturdifferenzen Widerstand leisten kann, verhältnismäßig leicht an seiner Oberfläche von okkludierten Gasen zu befreien und dabei doch noch über dem Luft-Leuchtgasgebläse zu verarbeiten ist), so konnte die Leitfähigkeit nur eliminiert werden, indem man bei jeder Messung eine Widerstandscharakteristik des Glases aufnahm und diese bei den Resultaten in Rechnung setzte. Glas als Elektrolyt hat eine stark von der Temperatur abhängige Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur steigt, so daß von den eigentlichen Messungen die Röhre mindestens eine halbe Stunde vorgewärmt werden mußte, um den thermischen Gleichgewichtszustand herbeizuführen. Versuche mit Kühlung durch einen Ventilator verliefen negativ. An der vorgewärmten Röhre wurden dann (der Glühdraht wurde abgeschaltet) die Spannungen, die bei der späteren Messung in Verwendung kommen sollten, angelegt und die entsprechenden Stromwerte gemessen, hierauf der Draht wieder auf die vorige Temperatur

Tabelle II.

E =	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	I
J_e unkorr. =	31,0	37,5	40,0	42,0	44,5	46,5	48,0	48,5	50,5	54,0	II
J_a " =	27,5	33,1	36,5	38,5	39,1	40,5	44,0	46,0	49,0	50,0	III
J_g " =	3,5	4,9	6,5	7,0	8,5	11,0	13,5	14,0	16,0	19,0	IV
Korrektur =	0,9	2,0	3,0	4,5	5,9	7,2	9,0	10,5	13,5	15,5	V
J_a korr. =	26,6	31,1	33,5	33,9	33,2	33,3	33,0	35,5	36,0	34,5	VI
J_g " =	2,6	2,9	3,5	3,4	3,6	3,8	4,0	4,5	4,0	4,5	VII
J_e " =	30,1	35,5	37,0	36,4	38,6	39,1	39,0	38,0	37,5	38,5	VIII
$J_a + J_g$ =	29,2	33,9	37,0	37,3	36,8	37,1	37,5	40,0	39,0	39,0	IX
J_e ohne E_a =	39,9	37,0	39,2	41,4	44,0	45,9	47,9	48,2	49,7	35,6	X
Differenz =	0,1	0,5	0,8	0,6	0,5	0,6	0,7	0,3	0,8	0,4	XI
$J_e : J_g$ =	12,1	12,2	10,6	10,7	10,7	10,7	9,8	8,5	9,4	8,6	XII

(Messung an Röhre 1. Heizstrom 3,6 Amp. Benutzung eines gemeinsamen Galvanometers. Meßbereich 1/10.)

gebracht (durch Messung des Anodenstromes), dann die eigentliche Messung vorgenommen und hierauf (nach abermaligem Ausschalten des Heizstromes), die Widerstandscharakteristik aufgenommen. Ebenso mußte darauf geachtet werden, daß vor der Messung auch bei dem Kathodenzylinder der thermische Gleichgewichtszustand erreicht war, weil die Temperatur dieses Körpers einen großen Einfluß auf die Temperatur des Glühdrahtes hat.

Um bei der Strommessung Fehler innerhalb verschiedener Galvanometer zu umgehen, wurde die Schaltung so angeordnet, daß dasselbe Instrument in verschiedene Stromkreise durch Umschalten gelegt werden konnte, daß also allen Messungen etwaige Eichungsfehler gemeinsam waren (Fig. 8—12).

Als Galvanometer wurde ein Nadelinstrument von Siemens & Halske mit $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. Empfindlichkeit benutzt, die Meßbereiche durch einen Shunt erweitert (Tabelle I).

Zur Schonung des Heizdrahtes wurden Anoden- und Gitterspannungsquellen mit dem positiven Ende der Glühkathode geerdet. Mit dieser Schaltung tritt zwar ein Fehler in die Messung dieser Potentiale, weil der Spannungsabfall über den Glühdraht selber nicht berücksichtigt wird, dieser Fehler ist aber gering bei der Höhe der angewendeten Spannungen, andererseits ist es für die Konzentrierung des Emissionsstromes vorteilhaft, daß der Kathodenzylinder möglichst stark negativ gegen das Gitter wird.

C. Allgemeine Vorversuche.

1. Der Einfluß des Anodenpotentials auf den Gitter- und Emissionsstrom.

Nachdem alle Prüfungen der Gültigkeit des Langmuirschen und des Richardsonschen Gesetzes den einwandfreien Beweis erbracht hatten, daß das Vakuum den Anforderungen entsprach, mußte festgestellt werden, ein wie

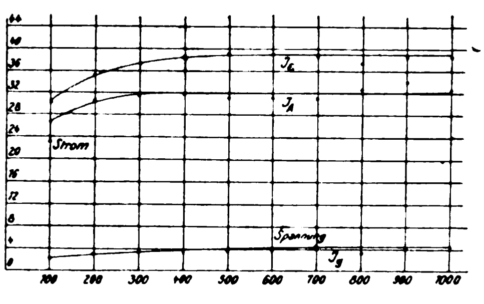


Fig. 8.

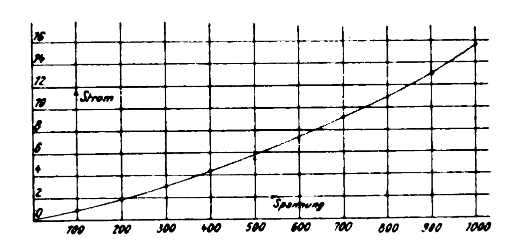


Fig. 9.

großer Anteil des Gesamtemissionsstromes für den Fall der Sättigung an das Gitter gelangt[1]).

Aus Tabelle II und Fig. 8 und 9 ist diese Verteilung zu ersehen.

In Tabelle II sind unter I die an Gitter und Anode liegenden Spannungen, in II die entsprechende Größe der Gesamtemmission, in III der Anoden- (J_a), in IV der Gitterstrom aufgeführt. V zeigt, wie auch Fig. 10, die Leitfähigkeitskorrektur des Glases, die durch die mit den Spannungen laufende Temperatursteigerung von der geraden Linie abweicht.

1) Die in den Tabellen angegebenen Werte sind in Skalenteilen des Galvanometers notiert.

Bei dem verwendeten Galvanometer gilt im

Meßbereich 1/1 1 Teilstrich = $5,6 \cdot 10^{-7}$ Amp.
" 1/10 1 " = $4,8 \cdot 10^{-6}$ Amp.
" 1/100 1 " = $5,0 \cdot 10^{-5}$ Amp.
" 1/1000 1 " = $5,6 \cdot 10^{-4}$ Amp.
" 1/10000 1 " = $6,1 \cdot 10^{-3}$ Amp.



VI und VII bringt die korrigierten Werte für J_a, J_g, J_e; IX die Summe der korrigierten Anoden- und Gitterströme. (Zum Vergleich mit VIII).

Bei allen Messungen wurde neben J_e (II) auch die Emission für den Fall, daß kein Potential an der Anode liegt, gemessen. Diese Werte und deren Differenzen mit II zeigt X und XI. XII endlich gibt das konstant bleibende Verhältnis J_e/J_g.

Bei dieser Messung hat sich ergeben, daß der Anteil des Gitters bei Anodensättigungsstrom, d. h. für den Fall, daß keine Potentialdifferenz zwischen Gitter und Anode besteht, bei allen Spannungen konstant bleibt. Die gleiche Messung ergab, daß durch das Potential der Anode die Emissionsstärke der Kathode nur sehr gering beeinflußt wird, daß die Änderung des Emissionsstromes bei Steigerung des Anodenpotentiales von der Spannung der Kathode bis zu der des Gitters etwa 1 Proz. beträgt, also noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, und daher ohne Ungenauigkeit vernachlässigt werden kann. Infolgedessen wird bei den folgenden Betrachtungen angenommen, daß der Emissionsstrom unabhängig von der Anodenspannung sei und allein durch die Temperatur des Glühdrahtes und die Spannung des Gitters bestimmt werde.

2. Der Einfluß des Potentials der sekundären Anode.

Bei den Versuchen an der Röhre 1 ergab sich, daß es bei der dortigen Konstellation der Elektroden unmöglich war, die primären Elektronen von den sekundären einwandfrei zu trennen durch Steigerung des Potentials der sekundären Anode über die Spannung des Gitters hinaus.

Es wurde hier die Schaltung (Fig. 10) angewandt und die an die sekundäre Anode wandernden Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Spannung gemessen. (Als Bezugspotential ist

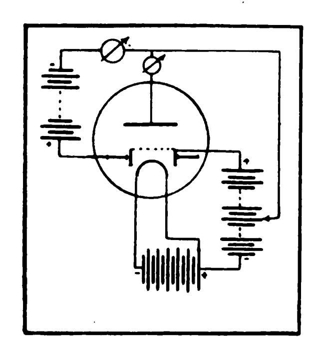


Fig. 10.

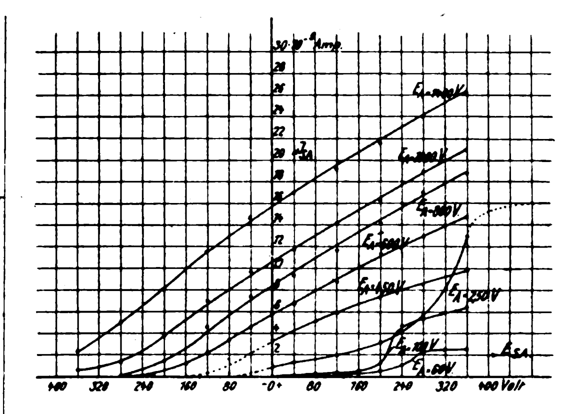


Fig. 11.

die geerdete Kathode gewählt.) Die Spannung ist bei diesen Messungen um die auf der Abszisse aufgetragenen Werte höher oder tiefer als die der primären Anode, deren Potential (E_a) Parameter ist (Fig. 11). Aus den Kurven geht hervor, daß, sobald die Spannung der sekundären Anode die der primären um einen gewissen Prozentsatz übersteigt, ein plötzliches Umschlagen des Emissionsstromes von der primären zur sekundären Anode stattfindet. Allerdings deuten kleine Differenzen zwischen den Summen der an die primäre und sekundäre Anode tretenden Elektronen auf Auslösung sekundärer Elektronen an der primären Anode (Ionenströme können infolge des Vakuums in dieser Größenordnung nicht auftreten. Wenn solche überhaupt vorhanden sind, so ist ihre Größenordnung kleiner als 10^{-8} Amp.), doch ist damit keine Möglichkeit zu ihrer Trennung gegeben.

Die starke Beeinflussung des Anodenstromes durch die Spannung der sekundären Anode ist durch den großen Abstand zwischen Gitter und Anode verursacht. Infolgedessen wurde bei den Messungen an Röhre 1 von dem Gebrauch dieser Elektrode abgesehen. A. a. O. wird diese Untersuchung weitergeführt werden.

D. Die endgültigen Messungen und die sich daraus ergebende Theorie.

1. Der Verlauf der primär emittierten Elektronen.

a) Diskussion I.

Bei den Strom- und Spannungsmessungen an der Eingitterröhre in „Dynatron"schaltung ist es unmöglich, die von der primären und der sekundären Emission herrührenden Elektronenströme getrennt zu messen. Da andererseits aber eine Theorie der Vorgänge im „Dynatron" eine solche Erklärung verlangt, so ist man hier-



bei auf theoretische Betrachtungen angewiesen, die sich in erster Linie auf den Verlauf des Primärelektronenstromes stützen.

Bevor nun an Hand der Messungen der Versuch zu einer Theorie über diese Vorgänge gemacht wird, sollen diejenigen Überlegungen Platz finden, die allein durch die Kenntnis der Feldverteilung in einer solchen Röhre gestattet sind.

Zunächst soll der Fall betrachtet werden, daß die Anode dasselbe Potential habe als die Kathode:

$$E_a = E_k = 0.$$

Das Gitter habe eine positive Spannung. Existierte keine Raumladung, so wäre die Gegenwart des Gitters ohne Einfluß auf die Zahl der an die Anode gelangenden Elektronen. Ohne Einfluß wäre auch der Abstand des Gitters von der Kathode und Anode im absoluten Vakuum (da Reibung und Ionisation wegfällt und die freie Weglänge unendlich groß wird). Die aus dem Glühdraht austretenden Elektronen, die eine gewisse Geschwindigkeit besitzen, würden durch das Potential des Gitters in dem Raume Gitter—Kathode einen ebenso großen Geschwindigkeitszuwachs erfahren, als sie beim Anlaufen gegen ein negativ gerichtetes elektrostatisches Feld zwischen Gitter und Anode an Geschwindigkeit einbüßen.

Die Elektronen werden also mit derselben Geschwindigkeit, mit der sie den Glühdraht verlassen, an die Anode treten.

Ist die Anodenspannung von Null verschieden, so können die Fallgesetze für den Weg der Elektronen angewendet werden. Das Ziel der Betrachtung ist, aus der Größe des Anoden- bzw. Gitterpotentials und der damit verbundenen Geschwindigkeitsänderungen auf die Zahl der an die Anode tretenden Elektronen zu schließen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die vom Glühdraht kommenden Elektronen durch die Maschen des Gitters treten, ist:

$$v_0^2 = \delta^2 + 2aK; \qquad (1)$$

wo δ die Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen aus der Kathode treten, K den Abstand Kathode—Gitter, a die Beschleunigung auf diesem Wege bedeutet.

Da

$$a = e/m \cdot E_g/K, \qquad (2)$$

so wird Gleichung (1) zu:

$$v_0^2 = \delta^2 + 2e/m \cdot E_g. \qquad (3)$$

Es werde nun die „Wurfweite“ der aus dem Gitter austretenden Elektronen betrachtet, d. h. der Abstand der Totpunktslagen der Elektronen vom Gitter

$$s = v_0^2/2\alpha, \qquad (4)$$

wo α die Verzögerung ist, welche die Elektronen bei dem Anlauf gegen das negativ gerichtete Feld erleidet. In diesem Fall ist:

$$\alpha = e/m \cdot (E_g - E_a)/A, \qquad (5)$$

wo E_a das Anodenpotential (gegen Kathode), A den Abstand Anode—Gitter bedeute. Nach (3) und (5) wird (4) zu:

$$s = \frac{(\delta^2 + 2e/m\, E_g)\, A}{2e/m\,(E_g - E_a)}. \qquad (6)$$

Für E_g = const nimmt $s = f(E_a)$ die Form einer Hyperbel an.

Gleichung (6) gibt den Abstand der Totpunktlagen von der Anodenfläche als Funktion der Gitter- und Anodenspannung an. Ist $\delta = 0$, desgl. E_a, so ist s für alle Werte von $E_g = A$, d. h. die Elektronen treten mit $v = 0$ an die Anode. Wird auch $E_g = 0$, so nimmt die Gleichung den unbestimmten Wert $0/0$, es gelangen keine Elektronen an die Anode. Sobald aber eine Austrittsgeschwindigkeit vorhanden ist, ist $s = \infty$, so werden alle Elektronen an die Anode gelangen. Der Versuch zeigt aber bekanntlich, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß, obgleich eine (spontane) Emission stattfindet, nur ein sehr geringer Teil von ihr als Anodenstrom gemessen wird. Diese Erscheinung wird durch die Raumladung verursacht, bei welcher bekanntlich ein Potentialminimum sich zwischen Kathode und Gitter ausbildet, zu dessen Überwindung seitens der Elektronen ein verhältnismäßig hohes elektrisches Feld notwendig ist.

b) Der Anodenstrom als Funktion der Anodenspannung.

Fig. 12 gibt das vollständige, bei der folgenden Messung benutzte Schaltungsschema an.

Die Diagramme einer solchen Messung sind in den Kurven (Fig. 13—16) dargestellt. Der

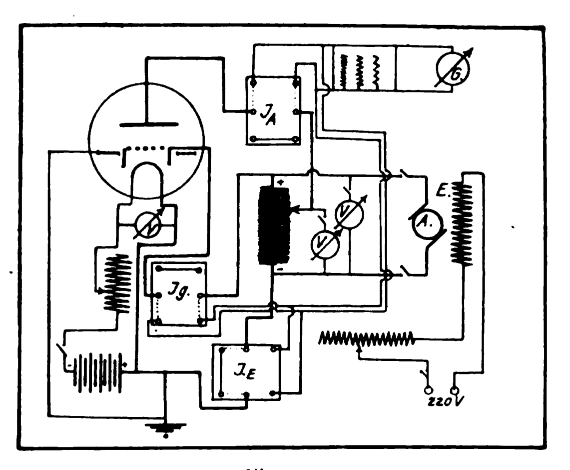


Fig. 12.

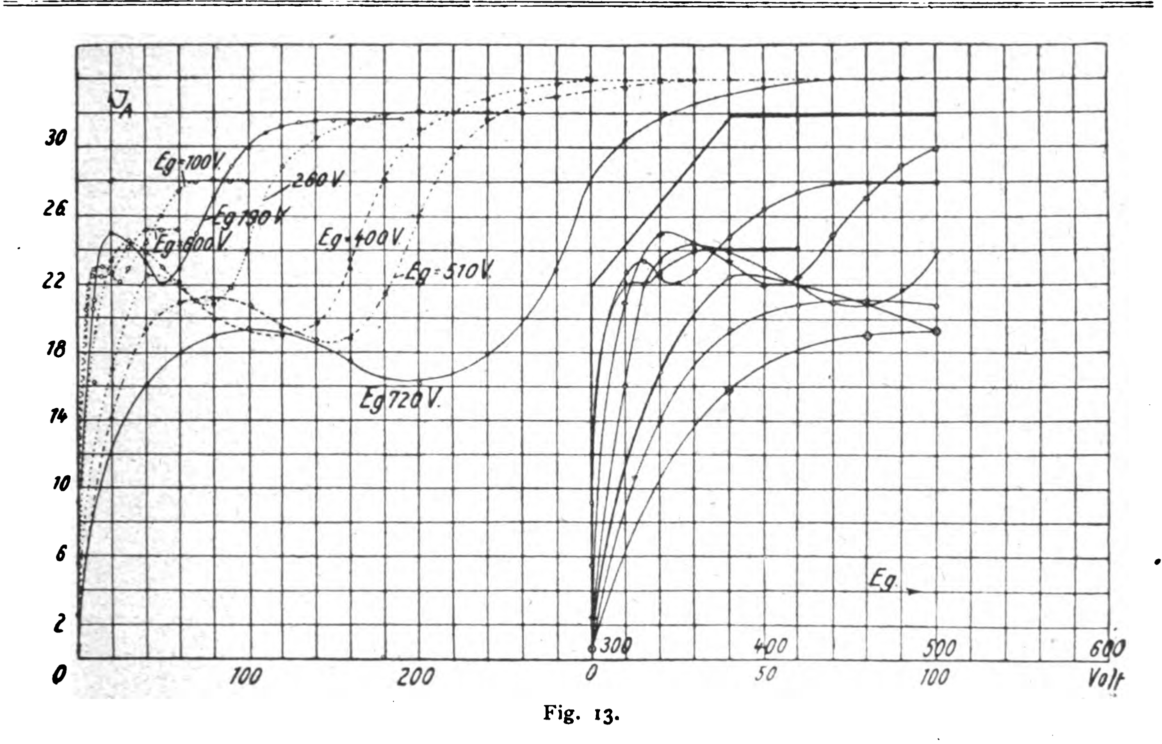


Fig. 13.

Anodenstrom ist in Abhängigkeit von der Anodenspannung aufgetragen, der Parameter ist die Gitterspannung.

Daß im Gegensatz zu den Hullschen Kurven hier der Anodenstrom nicht negativ wird, ist a. a. O. begründet, ändert aber nichts an dem qualitativen Verlauf der Charakteristik. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings, daß nämlich das erste Maximum der Kurve als Ordinate nicht die Größe des Sättigungsstromes hat, sondern daß die Stromstärke dort beträchtlich kleiner ist als hier. Daraus geht hervor, daß, wenn der primäre Strom hier nicht schon das Sättigungspotential erreicht hat, in diesem Punkte schon eine beträchtliche Sekundäremission eintritt, also hier kein Schwellenwert zu überschreiten ist. Unter Sättigungsstrom sei in diesem Sinne derjenige Strom verstanden, der alle diejenigen Elektronen, welche das Gitter bei einer bestimmten Spannung aus dem Glühdraht hinwegführt, zur Anode bringt. (Diese Definition erhält nur einen Sinn für $E_g = E_a$.)

Bedeutete die Ordinate des Maximums tatsächlich den Sättigungsstrom, so dürften noch keine Sekundärelektronen fließen, d. h. sekundäre Emission dürfte erst auftreten, nachdem der Sättigungsstrom überschritten sei, was aber durchaus unwahrscheinlich ist, denn aus den übrigen über Sekundärstrahlung an Oberflächen von Metallen gemachten Untersuchungen geht nicht hervor, daß die primären Elektronen einen Schwellenwert oberhalb der 11-Volt-Geschwindigkeit zu überwinden haben, um sekundäre auszulösen.

Aus den Diagrammen der Hullschen Arbeit geht nicht hervor, wie der Anodenstrom verläuft, wenn das Anodenpotential sich der Höhe des Gitterpotentiales nähert. Die Kurven sind alle vorher abgebrochen, aus ihrem Verlauf ist aber zu ersehen, daß bei dem ersten Maximum entgegen der Hullschen Behauptung, noch kein Sättigungsstrom gemäß obiger Definition geflossen sein kann.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das erste Maximum sich bei höheren Gitterspannungen nach steigenden Anodenspannungen verschiebt, und zwar mit großer Annäherung proportional der Gitterspannung. In gleicher Weise verschiebt sich das Minimum. Die sekundäre Emission steigt mit wachsender Gitterspannung.

Von erheblichem Einfluß ist auf den quantitativen Verlauf der Kurven die Größe des Sättigungsstromes zwischen Gitter und Anode. Bei den Kurven Fig. 13 (1—4), Fig. 14 (1), Fig. 15 (1—2) fällt dieser Strom nicht mit dem Sättigungsstrom zwischen Kathode und Gitter zusammen, bei den Kurven Fig. 14 (5—7), Fig. 15 (2—6), Fig. 16 (3) ist diese Bedingung erfüllt.

Es sei noch auf einen Unterschied zwischen den Kurven Fig. 13 und 14 hingewiesen. In Fig. 13 ist der Anstieg infolge des größeren Anodenabstandes (Röhre 1) bedeutend früher, als bei Fig. 14 (Röhre 2). Genauer wird diese Erscheinung im zweiten Kapitel dieses Teils besprochen.

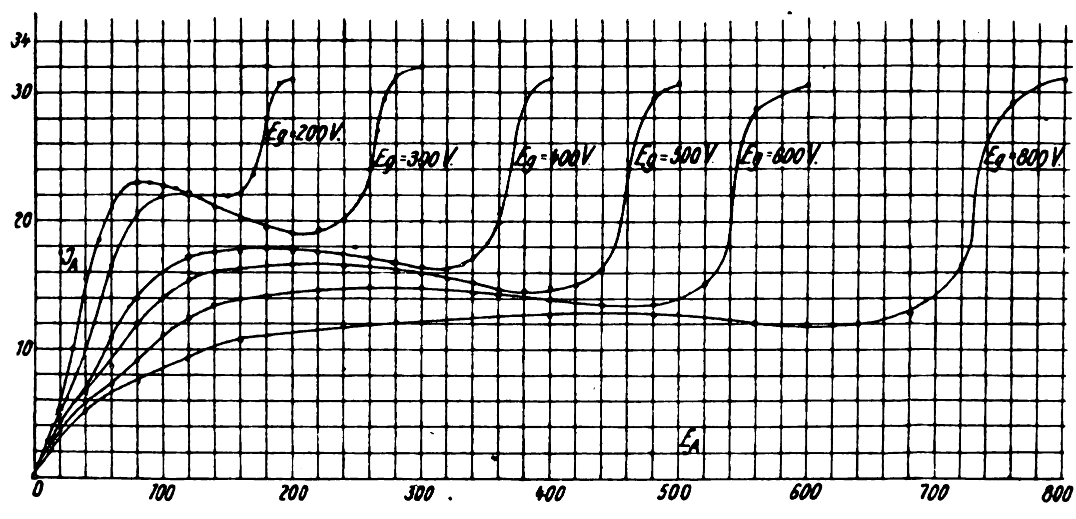


Fig. 14.

Die Kurven (Fig. 16) sind an einer Senderöhre (System Telefunken), Fig. 17 an einer Senderöhre aufgenommen, deren koaxiale Elektrodenanordnung und geringer Abstand des Gitters

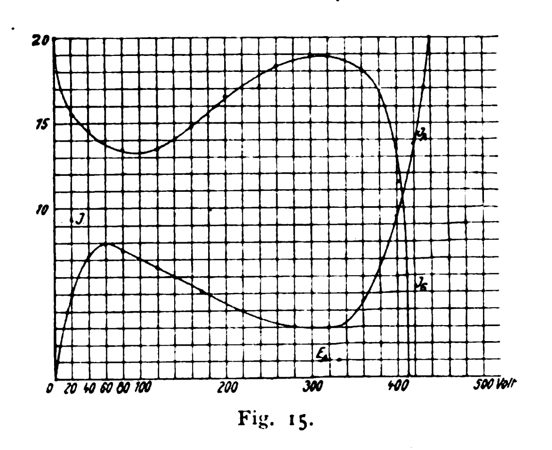


Fig. 15.

von der Anode für die Messung besonders geeignet war.

Diese Kurven zeigen noch einen prinzipiellen Unterschied gegen die der Hullschen Arbeit. Aus den dortigen Kurven geht hervor, daß bei

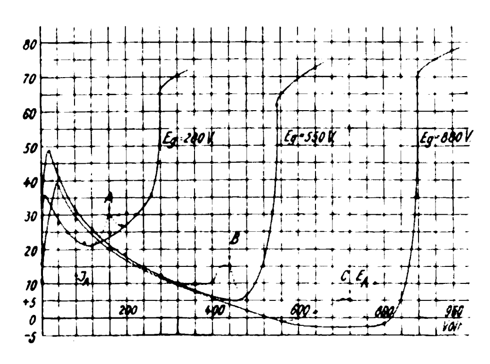


Fig. 16.

allen Gitterpotentialen für den Fall, daß keine Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode herrscht, keine Elektronen an die Anode gelangen, die „Dynatron"charakteristik also im Nullpunkt beginnt. Fig. 13 zeigt aber, daß die Zahl der unter diesen Umständen an die Anode

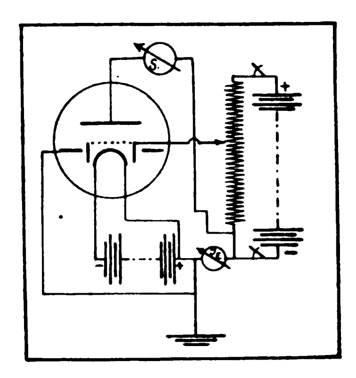


Fig. 17.

gelangenden Elektronen bis zu 27 Proz. der Gesamtzahl betragen kann.

Da das Hauptziel der Arbeit die Untersuchung des Verlaufes der primären und sekundären Ströme ist, so wurde dieser Vorgang genauer untersucht, da er eine Möglichkeit bietet, auf die Zahl und die Geschwindigkeit der primären Elektronen zu schließen.

c) Der Anoden- und Gitterstrom als Funktion der Gitterspannung für $E_a = 0$.

Der erwähnte Vorgang, daß für den Fall, daß keine Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode besteht und bei $E_g = 0$ nicht alle mit Temperaturgeschwindigkeit aus der oberen Grenze der Raumladungspotentialschwelle austretenden Elektronen an die Anode wandern,



Tabelle III.

E_g	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	220
J_a	1,5	8,0	12,6	16,0	17,0	19,0	18,5	15,5	13,0	10,9	9,0	8,0	7,0	6,5	5,9	5,5	5,1	3,5
J_e	8,5	14,0	20,0	24,5	28,5	—	35,0	39,5	43,0	45,1	47,8	49,0	50,1	51,0	51,9	52,2	53,0	56,0

sondern nur ein kleiner Teil derselben wurde eingehender untersucht.

Gemäß dem Schaltungsschema Fig. 17 konnte mit dem Galvanometer sowohl der Anodenstrom als auch der Emissionsstrom gemessen werden.

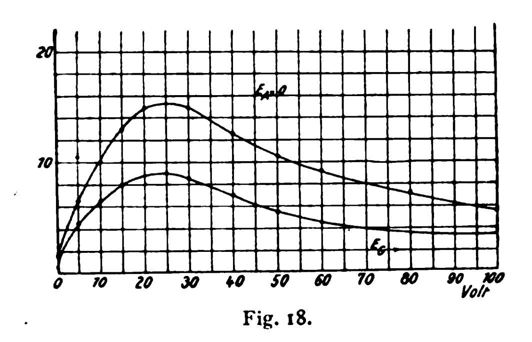


Fig. 18.

Fig. 18 zeigt den Verlauf des Anodenstromes als Funktion des Gitterpotentiales bei verschiedenen Temperaturen des Glühdrahtes.

Für $E_g = 0$ treten stets noch Elektronen an die Anode. Das ist identisch mit dem oben erwähnten Vorgang in der normalen Senderöhre. In dem Diagramm Fig. 19 ist der zur gleichen

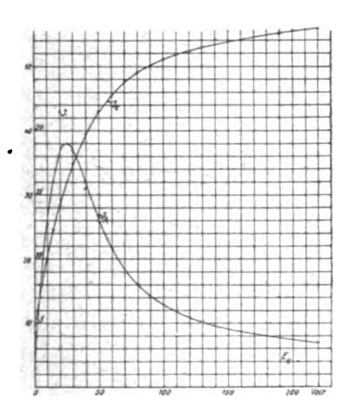


Fig. 19.

Zeit fließende Emissionsstrom eingetragen. (Die Anodenstromkurve ist im doppelten Maßstab gezeichnet, Tab. 3.) Die Differenz der beiden Kurven gibt die Zahl der Elektronen an, welche an das Gitter gelangen.

Es wurde hierbei angenommen, daß bei fehlender Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode an der Anode man allein die Zahl der primären Elektronen mißt, da die Eintrittsgeschwindigkeit unter 11 Volt liegt, daß dies also der einzige Effekt ist, der nicht wesentlich durch sekundäre Emissionsvorgänge gefälscht wird.

So haben die Messungen das unerwartete Ergebnis, daß die Gitterspannung für den Fall $E_a = 0$ die Zahl der zur Anode gelangenden Elektronen sehr erheblich beeinflußt, und zwar so, daß das Gitterpotential, wenn es wächst, J_a steigert, und nachdem ein Maximum erreicht wurde, vermindernd wirkt. Um aus diesem Vorgang Schlüsse auf den Verlauf der Elektronenemission ziehen zu können, ist die Kenntnis des Verhältnisses J_e/J_a notwendig.

Diese Messungen wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Mit demselben Galvanometer wurden Emissionsstrom und Anodenstrom bei verschiedenen Gitterpotentialen gemessen, derart, daß der Emissionsstrom und Anodenstrom durch Steigerung der Temperatur der Kathode auf das Doppelte, Dreifache usw. gesteigert wurde. (Diese Methode hat den Vorzug, daß man dabei die immer etwas unzuverlässige Temperaturmessung der Kathode umgeht.) Also $J_a = f(J_e)$. Als Parameter wurde die Gitterspannung eingeführt. Es wurde der Anteil des Anodenstromes am Emissionsstrom berechnet und dieser Anteil als Funktion des Gesamtemissionsstromes dargestellt (Fig. 20, Tab. IV). Die schwächer gezeichneten Kurventeile zeigen den mutmaßlichen Verlauf bei sehr kleinen Emissionsströmen, die deshalb nicht bestimmt werden konnten, weil dazu eine so schwache Heizung des Drahtes erforderlich gewesen wäre, daß Abkühlungseffekte eine Fehlerquelle verursacht hätten.

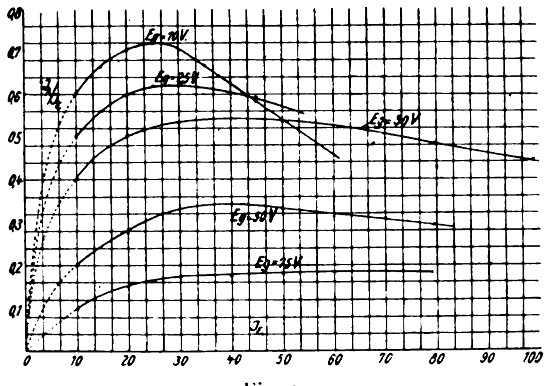


Fig. 20.

Tabelle IV.

$J_e =$		10	15	20	25	30
E_g = 10 Volt	J_a	6,0	10,0	14,0	18,0	21,0
	J_a/J_e	0,60	0,67	0,70	0,72	0,70
E_g = 25 Volt	J_a	5,0	—	12,0	—	18,5
	J_a/J_e	0,50	—	0,60	—	0,62
E_g = 30 Volt	J_a	4,0	—	10,5	—	15,9
	J_a/J_e	0,40	—	0,53	—	0,53
E_g = 50 Volt	J_a	2,1	—	5,5	—	10,0
	J_a/J_e	0,21	—	0,28	—	0,33
E_g = 75 Volt	J_a	1,0	—	3,0	—	5,0
	J_a/J_e	0,10	—	0,15	—	0,16

Der Verlauf der Kurven zeigt, daß bei geringen Elektronendichten ein kleinerer Bruchteil der Gesamtemission an die Anode geht, daß bei großen Dichten er wieder, nachdem ein Maximum erreicht wurde, abnimmt. Bemerkenswert ist der lineare Verlauf der Abnahme.

Das Maximum dieser Kurven verschiebt sich mit steigenden Gitterspannungen im Sinne der größeren Emission, wie auch die Maxima immer flacher werden, eine Erscheinung, die im folgenden Kapitel noch ausführlicher behandelt werden soll.

(Schluß folgt.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Rom Dr. Pietro Leone für allgemeine Chemie, Dr. Domenico Liotta für Chemie und Mikroskopie, an der Universität Berlin Dr. Walter Grotrian und Dr. Becker für Physik, an der Universität Hamburg der wissenschaftliche Hilfsarbeiter am Chemischen Staatsinstitut Dr. Karl Kindles für Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor für angewandte physikalische und industrielle Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Gustav Fester zum ord. Professor für industrielle Chemie an der Universidad Nacional de Litoral in Santa Fé (Argentien), der a. o. Professor an der Universtät München Dr. Rudolf Pummerer zum ord. Professor der Chemie an der Universität Greifswald.

Berufen: Der Professor der Physik am landwirtschaftlichen Institut Omsk W. S. Titow zum Professor an der Universität Moskau, der Professor der Physik an der Universität Charkow Dr. D. Roschansky zum Professor an der Universität Nischni-Nowgorod.

Verliehen: Dem Privatdozenten für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt (bisher in Tübingen) Dr. Alfred Magnus die Dienstbezeichnung außerordentlicher Professor, dem Privatdozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien Dr. Arthur Praetorius der Titel a. o. Professor.

Ehrung: Der a. o. Professor für Physik an der Universität Jena Dr. Harry Siedentopf aus Anlaß der Schaffung des ersten technisch vollendeten Ultramikroskops zum Ehrendoktor der Technischen Hochschule Hannover ernannt, der ord. Professor der organischen Chemie der Leland Stanford-Junias University in Californien Dr. Edward Curtis Franklin zum Präsidenten der American Chemical Society gewählt.

Gelehrte Gesellschaften: Der Professor der Physik Mitglied der Russischen Akademie der Wissenschaften Dr. A. Joffé zum Präsidenten und Professor der Kristallographie, Dr. G. Wulff zum Vizepräsidenten der Russischen Physikalischen Assoziation.

Gestorben: Der frühere ord. Honorarprofessor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Dresden und nachmalige Präsident der Generaldirektion der Sächsischen Staatsbahnen Dr. Ing. Richard Ulbricht, der Begründer der optischen Anstalt C. P. Goerz in Friedenau Kommerzienrat Carl Paul Goerz, der ord. Professor für angewandte Chemie an der Königl. Ingenieurschule in Pisa Luigi Marino-Zuco, der Privatdozent für organische Chemie an der Universität Berlin und Generalsekretär der Deutschen Chemischen Gesellschaft Professor Dr. Paul Jacobson.

Angebote.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 3. | 1. Februar 1923. Redaktionsschluß für No. 5 am 10. Februar 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

Max Abraham.

Von M. Born u. M. v. Laue.

Am 16. November 1922 ist Max Abraham im Alter von 47 Jahren einer langen, schweren Krankheit erlegen. Er war ein treuer Mitarbeiter dieser Zeitschrift; darum sei es uns vergönnt, an dieser Stelle das Bild des eigenartigen Mannes festzuhalten und seine Bedeutung für die Entwicklung der theoretischen Physik darzustellen.



Max Abraham wurde 1875 in Danzig geboren. Er studierte in Berlin bei Planck und wurde nach seiner Promotion sein Assistent. 1900 habilitierte er sich in Göttingen; hier hat er seine wichtigsten Arbeiten gemacht, hier seine wirksame Lehrtätigkeit entfaltet, hier sein Buch geschrieben, das den größten Teil seiner Lebensarbeit zusammenfaßt.

Dieses Lebenswerk galt der Ausgestaltung der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, die man heute im Gegensatz zur Quantentheorie als die „klassische" Elektrodynamik bezeichnet.

Schon seine erste Arbeit, die Berliner Inaugural-Dissertation vom Jahre 1897, die in erweiterter Form in den Annalen erschien, behandelt ein Problem aus diesem Gebiete, die elektrischen Schwingungen in einem stabförmigen Leiter, und zeigt seine Gedankenrichtung in voller Klarheit. Die Maxwellschen Feldgleichungen sind

sein sicherer, wohlbegründeter Ausgangspunkt. Alle Fragen der Elektrodynamik reduzieren sich ihm auf Randwertaufgaben dieser Differentialgleichungen. So behandelt er hier die Schwingungen eines leitenden, im Dielektrikum eingebetteten Rotationsellipsoides und beweist die Existenz unendlich vieler, annähernd harmonischer Oberschwingungen; durch den Grenzfall eines sehr langen, dünnen Ellipsoides gewinnt er dann die Gesetze für den stabförmigen Leiter, die Antenne, auf denen viele seiner späteren Arbeiten über die Grundlagen der drahtlosen Telegraphie beruhen. Dieser ersten Abhandlung über elektrische Schwingungen folgten noch zahlreiche andere: über die Vorgänge in einem frei endigenden Draht, über die Wellen in Paralleldrähten, über die energetischen Verhältnisse bei Drahtwellen, über die Strahlungsdämpfung in Antennen usw.

Von Anfang an war Abraham bemüht, die mathematischen Hilfsmittel seinen Problemen anzupassen. Gleich in seiner zweiten Veröffentlichung „Über einige bei Schwingungsproblemen auftretende Differentialgleichungen“ gebrauchte er zur Darstellung der Feldgesetze die Vektoranalysis, und er hat dieses formale Hilfsmittel systematisch vervollkommnet und ausgebaut. Sein Einfluß hat wesentlich dazu beigetragen, daß der Gebrauch der Vektorschreibweise sich in Deutschland schnell eingebürgert hat. Die erste zusammenhängende Darstellung der Vektoranalysis gab er 1901 in einem Artikel der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften (Bd. IV, Mechanik; Art. 14, Geometrische Grundbegriffe); sie weicht in manchen Punkten von den späteren Fassungen ab, vor allem fehlt noch die systematische Verwendung gotischer Lettern für Vektoren. Diese übernahm Abraham aus dem Föpplschen Lehrbuch der Elektrizität in die von ihm neu bearbeiteten Auflagen, von denen nachher die Rede sein wird. Dieselbe Schreibweise ist dann im Bd. V, Physik, der Enzyklopädie durchgeführt worden und hat sich von hier aus weit verbreitet.

Im Jahre 1902 erschien in den Göttinger Nachrichten die Arbeit Abrahams, die wohl als die wichtigste gelten darf, über die Dynamik des Elektrons. Kurz vorher hatte Kaufmann, ebenfalls Privatdozent in Göttingen, seine berühmten Versuche über die Ablenkung von Kathodenstrahlen angestellt, aus denen sich ergab, daß das Verhältnis von Ladung und Masse des Elektrons eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Hierdurch angeregt, wurde Abraham zur Beschäftigung mit der Lorentzschen Elektronentheorie geführt; sicherlich hat ihn hierbei auch die Klarheit der Grundlagen dieser Theorie angezogen, handelt es sich doch wieder um Integrationsprobleme der Maxwellschen Feldgleichungen, die er mit einer Sicherheit beherrschte, wie keiner zuvor. Hier insbesondere kam es darauf an, den Begriff der elektromagnetischen Masse des Elektrons, der schon vorher von Thomson, Morton und Searle, Wien u. a. gebildet worden war, klar herauszuarbeiten und Formeln für die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit zu gewinnen. Das gelang Abraham durch Anwendung des von Poincaré und Lorentz geschaffenen Begriffs der elektromagnetischen Bewegungsgröße. Außerdem mußte noch eine Annahme über die Natur des Elektrons hinzukommen; Abraham machte die damals nächstliegende und energetisch einfachste Annahme, daß das Elektron absolut starr sei. Hierdurch gewann er seine berühmten Ausdrücke für die longitudinale und transversale Masse des Elektrons, die mit den Kaufmannschen Versuchen innerhalb deren Genauigkeit in Übereinstimmung waren. Als bei der Karlsbader Naturforscher-Versammlung vom Jahre 1902 Kaufmann und Abraham nacheinander von ihren Ergebnissen berichteten, gewannen die Hörer den Eindruck, dem Max Planck Ausdruck verlieh, daß die Grundlage für ein umfassen-

des elektromagnetisches Weltbild geschaffen worden sei.

Bald darauf griff Abraham wieder ein fundamentales Problem an, dessen Bedeutung zwar auf ganz anderem Gebiete liegt als die Dynamik des Elektrons, welches aber mit dieser den Umstand gemein hat, daß es sich um ein Integrationsproblem der Maxwellschen Gleichungen handelt. Es war das Problem der Reflexion an bewegten Spiegeln und des dabei auftretenden Lichtdrucks. Boltzmann und W. Wien hatten den Zusammenhang dieser Vorgänge mit den Gesetzen der schwarzen Strahlung erkannt und Wien hat das nach ihm benannte Verschiebungsgesetz durch Anwendung der Spiegelungsformeln erhalten. Abraham hielt Wiens Deduktionen nicht für einwandfrei und gab eine ausführliche und strenge Ableitung der Vorgänge am bewegten Spiegel. In der sich hieran knüpfenden Diskussion mit Wien trat zum ersten Male Abrahams Neigung zu übertrieben absprechenden Urteilen hervor, obwohl sein Angriff gar nicht dem Verschiebungsgesetz als solchem, sondern Einzelheiten der Ableitung galt.

Im Jahre 1904 übernahm Abraham die Bearbeitung der zweiten Auflage des Lehrbuchs von Föppl „Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität". Dieses Werk, ursprünglich dazu bestimmt, den Elektrotechnikern die Gedankenwelt Faradays und Maxwells nahezubringen, wurde in der Bearbeitung von Abraham immer mehr das deutsche Standardwerk der Elektrodynamik, aus dem ganze Generationen von Physikern ihre Kenntnisse geschöpft haben und noch immer schöpfen. Abraham fügte 1905 einen zweiten Band hinzu, der die elektromagnetische Theorie der Strahlung enthielt und recht eigentlich sein Lebenswerk zur Darstellung bringt. Denn er enthält all die genannten Arbeiten Abrahams, sowohl über die Strahlung der Antennen, als auch die Dynamik des Elektrons und die Gesetze der bewegten Spiegel, eingeordnet in das Gebäude der Lorentzschen Elektronentheorie, dessen großartiger Plan auch die späteren Arbeiten Abrahams und anderer Forscher aufnehmen konnte. Jede der folgenden Auflagen wurde nach dem neuesten Stande der Forschung ergänzt; dabei wurde der Stoff so verarbeitet, daß er Prägung Abrahamschen Geistes erhielt. In dieser Eigenart und der absoluten Zuverlässigkeit beruht der Wert des Werkes, das wohl noch lange die Grundlage des Unterrichts in der Elektrodynamik bilden wird.

Noch einmal hat Abraham ein Teilgebiet der Elektrodynamik zusammenfassend dargestellt, in dem Artikel Nr. 18, Elektromagnetische Wellen, des 5. Bandes der mathematischen Enzyklopädie.

Der Relativitätstheorie hat Abraham erst dann seine Aufmerksamkeit geschenkt, als sie die seinem Wesen notwendige mathematische Klarheit durch Minkowskis Eingreifen gewonnen hatte. Zur engeren Zusammenarbeit zwischen diesen beiden Männern ist es nicht gekommen; dazu waren ihre Charaktere und ihre Temperamente zu verschieden. Auch war Abraham in diesen Jahren viel von Göttingen fort. Er begann unter der Zurücksetzung zu leiden, als er sich bei der Besetzung von Lehrstellen mehrfach übergangen sah, und folgte gern einer Einladung der amerikanischen Universität Illinois, dort eine Professur zu übernehmen. Aber die geistige Atmosphäre einer kleinen amerikanischen Universität konnte ihm nicht behagen, und er kehrte nach einem halben Jahr, an vielen Erfahrungen reicher, nach Göttingen zurück. Im Jahre 1909 erhielt er eine Professur für theoretische Mechanik in Mailand; dort gelang es ihm, sich einzuleben. Von den besten Physikern Italiens geachtet und geehrt, hat er viele Jahre eine fruchtbare Lehr- und Forschertätigkeit ausgeübt und seiner neuen Heimat ein herzliches Gefühl der Dankbarkeit entgegengebracht.

Seine wissenschaftlichen Arbeiten galten nun vorwiegend den Problemen, die durch

die Relativitätstheorie angeregt worden sind. Er war kein Anhänger dieser Lehre; aber er war ein achtbarer Gegner, der mit ehrlichen Waffen kämpfte und eine Niederlage nicht durch Zetern und unsachliche Argumente zu vertuschen suchte. Ihm waren die Abstraktionen Einsteins im Herzen zuwider; er liebte seinen absoluten Äther, seine Feldgleichungen, sein starres Elektron wie ein Jüngling seine erste Flamme, deren Andenken kein späteres Erlebnis auslöschen kann. Aber er behielt den klaren Kopf und wollte nicht logische Widersprüche suchen, wo ein durchsichtiger mathematischer Formalismus für den, der die Mühe nicht scheut, jeden Winkel des Gebäudes aufhellt. Seine Einwände beruhten eben auf physikalischen Grundüberzeugungen, an denen er rein gefühlsmäßig so lange wie möglich festhielt, und nicht auf Unkenntnis, wie bei den meisten Gegnern Einsteins. So hat Abraham auch selbst wertvolle Beiträge zum Ausbau der Minkowskischen Elektrodynamik geliefert, insbesondere über die Frage des Energie-Spannungstensors in bewegter Materie; diese Arbeiten sind zum großen Teil in italienischer Sprache erschienen. Sein Hauptangriff gegen Einstein erfolgte, als dieser die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit zugunsten einer Theorie der Gravitation aufgab; hier kam Abraham zu dem ungerechten Urteil, daß sich die Relativitätstheorie mit der Aufgabe dieses Prinzips selber aufhebe. Aber bald erkannte er selbst die ungeheure Bedeutung dieses Schrittes Einsteins und begann, im Wetteifer mit diesem, mit Mie, Nordström u. a., eine Theorie der Gravitation zu entwickeln. Es handelt sich dabei um eine „skalare“ Theorie des Gravitationspotentials, das durch eine Potenz der Lichtgeschwindigkeit dargestellt wird. Schließlich hat dieser Ansatz, wie die ähnlichen von Mie und Nordström, vor Einsteins riesigem Gebäude der „tensoriellen“ Theorie in den Schatten treten müssen. Abraham hat dem einen von uns bei einer letzten Begegnung in Bozen 1920 gesagt, daß er gegen die logische Geschlossenheit der Einsteinschen Theorie keine Einwände habe und sie als die einzig mögliche Durchführung des Gedankens der allgemeinen Relativität anerkenne und bewundere. Aber dieser Gedanke sei ihm durchaus unsympathisch und er hoffe, daß die astronomischen Beobachtungen ihn widerlegen und den alten absoluten Äther wieder zu Ehren bringen würden.

Durch den Krieg wurde Abraham 1915 gezwungen, Italien zu verlassen. 1917—19 war er im Kriegsdienst; einen Teil dieser Zeit war er zur Telefunkengesellschaft abkommandiert, wo er seine reichen Kenntnisse auf dem Gebiete der elektromagnetischen Wellen den technischen Fortschritten des Funkerwesens dienstbar machte. Seine letzten Arbeiten sind sämtlich der Theorie der drahtlosen Telegraphie gewidmet. Zum Teil behandeln sie den Ausbreitungsvorgang elektromagnetischer Wellen und greifen damit auf seine ersten Arbeiten zurück. Zum andern Teil haben sie die Theorie der modernen Elektronenröhren zum Gegenstand.

Nach dem Kriege versuchte Abraham seine italienische Stellung wiederzugewinnen oder wenigstens seine beschlagnahmte Habe zurückzuerhalten; doch scheiterten alle seine Bemühungen. In Stuttgart hat er vertretungsweise zwei Semester Vorlesungen gehalten. Endlich, als seine Mittel fast erschöpft waren, erhielt er einen Ruf nach Aachen als Professor für theoretische Mechanik. Als die deutsche Wissenschaft die Schuld, die sie diesem Manne gegenüber hatte, einlösen wollte, war es zu spät. Auf der Reise nach Aachen, im April 1922, erkrankte er in München an einer Gehirngeschwulst und mußte sich einer schweren Operation unterziehen. Im August glaubte man ihn auf dem Wege der Genesung, aber im September kam die Geschwulst wieder und führte zum Ende. Seit dem Beginn der Krankheit konnte er nicht schreiben,

nach dem Neuauftreten der Geschwulst im September auch nicht sprechen. Aber sein Geist blieb klar bis wenige Tage vor dem Tode.

Sein Ende war qualvoll, wie sein Leben tragisch war. Die Wurzeln seines Schicksals lagen tief in seinem Charakter und seiner Begabung begründet. Klarheit war der Grund seines Wesens, sowohl im Kopf wie im Herzen. Klarheit spiegelt sich aus allen seinen Werken und Klarheit stand ihm, so möchten wir glauben, höher noch als das Entdecken neuer Tatsachen. Wo immer er sie vermißte, setzte er mit scharfer, manchmal in der Form übertriebener Kritik ein. Trug ihm schon dies manche Feindschaft ein, so tat dies erst recht die Satire, mit der er im Gespräche die persönlichen Schwächen seiner Fachgenossen zu geißeln pflegte. Er schonte in der Tat niemand. Denn wer wäre frei von Schwächen? Und einen Witz, der ihm einfiel, für sich zu behalten, das ging über seine Kraft. Und doch, wem die eigene Würde nicht den Sinn für Humor verbot, konnte ihm eigentlich nicht zürnen. Seine so treffenden Witze sollten niemandem schaden. Sie waren die ihm angeborene Waffe, mit der er sich gegen die unerfreulichen Seiten des Lebens wehrte, und entsprangen einer unbedingt aufrichtigen Gesinnung. Wie hat er selbst seinen Fehler doch so wunderbar gekennzeichnet, als er auf die Frage: „Wie stehen Sie zu Ihren Kollegen in Mailand?" die Antwort gab: „Vortrefflich, ich beherrsche die Sprache noch nicht so ganz"!

Trotzdem und trotz der treuen Freundschaft, welche er denen, die zu ihm hielten, entgegenbrachte, ist es Tatsache, daß ihn dieser Charakterzug fast vollständig um die seinen Arbeiten gebührende Anerkennung gebracht hat. Wir fürchten, spätere Geschlechter werden darin weniger ein schlechtes Zeichen für ihn, als für den im deutschen Berufungswesen herrschenden Geist erblicken. Denn in die Geschichte der Physik wird er eingehen als der Vollender der klassischen Elektrodynamik.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Sekundäre Elektronenemission in Glühkathodenröhren.

Von A. Goetz.

(Auszug aus der Göttinger Dissertation.)

(Schluß.)

d) Diskussion II. (Zweiter Teil.)

Bevor zu einer speziellen Betrachtung der sekundären Emission übergegangen wird, soll nun an Hand der obigen Versuchsergebnisse die sich ergebenden Schlüsse auf die Mechanik des Elektronenaustrittes aus glühenden Körpern gezogen werden.

Zur Annahme einer „Raumladung" wurden bekanntlich Langmuir (l. c.) und Schottky durch die Tatsache veranlaßt, daß in jedem Falle ein positiv gerichtetes Feld dem Glühdraht gegenüberstehen muß, um alle bei einer bestimmten Temperatur emittierten Elektronen an die Anode zu bringen (Sättigungsstrom).

Bei diesen Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß die Elektronen mit der (angenähert) Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung austreten, da man die Ergebnisse der kinetischen Gastheorie auf die Elektronen anwandte. Experimentell haben Richardson und Brown[1]) die Verteilung der Geschwindigkeiten austretender Elektronen im Vakuum bestimmt und die theoretischen Annahmen bestätigt.

In ähnlicher Weise wie dort, wurde hier verfahren, da man durch Gl. (6) es durch geeignete Abmessung von E_a und E_g in der Hand hat, den Elektronen jeden beliebigen Tot-

1) Richardson u. Brown, Phil. Mag. (6) 16, 353, 1908; 16, 890, 1908; 18, 681, 1909.



punktslagenabstand zu geben, also die mit großer Eigengeschwindigkeit austretenden Elektronen „auszusieben“.

Wie müßte nun die $J_a = f(E_a)$ für $E_g =$ const Kurve verlaufen, für den Fall, daß keine sekundäre Emission stattfände? Da es ja erwähntermaßen unmöglich ist, den Verlauf des primären Stromes allein zu bestimmen, so ist man in gewissem Sinne auf Extrapolation angewiesen. Hausser hat diese schon vorgenommen auf Grundlagen, die in der Abhandlung nicht auseinandergesetzt werden, die aber in prinzipiellem Gegensatz zu den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen stehen. Nach Hausser tritt nämlich erst dann die volle Zahl der durch das Gitter laufenden Elektronen an die Anode, wenn $E_g = E_a$ geworden ist. Die in Fig. 13 gefundenen Werte zeigen deutlich, daß dieser „Sättigungsstrom“ schon vorhanden ist, wenn E_g noch 30 Proz. größer als E_a ist. Bei den meisten Aufnahmen kommt diese Erscheinung nicht in dem Maße oder überhaupt nicht zur Geltung, weil die Sekundäremission auch bei kleinen $E_g - E_a$ noch hohe Werte hat, welche sich dem primären Stromverlauf überlagern. Diese Tatsache geht auch direkt aus Gleichung (6) hervor.

Unter der Voraussetzung der reinsten Vakuumverhältnisse ist die Gegenwart des Gitterpotentials ohne jeden beschleunigenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Elektronen, und ihre kinetische Energie bei Anprall auf die Anode setzt sich (im Gegensatz zu der Hullschen Darstellung) allein aus der Wärmenergie des Glühdrahtes (spontane Austrittsenergie) und aus der potentiellen Energie infolge der Anodenspannung zusammen. Infolgedessen müßten bei der Annahme, daß die an der Glühdrahtoberfläche befindlichen Elektronen die Geschwindigkeit 0 hätten, bei einer von 0 verschiedenen Anodenspannung sämtlich hierher wandern. Berücksichtigt man die im entgegengesetzten Richtungssinn wirkende Kraft der Raumladung, so ist die Wirkung eines hohen Gitterpotentials die, daß es die Bremsung durch die Raumladung überwindet, so daß diejenigen Elektronen, deren thermische Energie nicht ausreichte, die Potentialschwelle am Glühdraht zu überwinden, nun mit einer Geschwindigkeit (v') durch die Maschenebene des Gitters treten, die kleiner ist als:

$$v = \sqrt{2} \cdot \sqrt{e/m \cdot E_g} \qquad (7)$$

(v besäßen diejenigen Elektronen, deren thermische Energie gerade so groß wäre, als die Bremsung durch die Raumladung). Da der Einfluß des Anodenpotentials nach Tabelle II auf die Größe des Emissionsstromes der Gitterspannung gegenüber zu vernachlässigen ist, so genügt, um Sättigungsstrom an der Anode zu erreichen, ein E_a, das ausreicht, $v - v'$ zu überwinden, wenn v' die Durchtrittsgeschwindigkeit durch das Gitter bedeutet.

Also ist die Bedingung für „Sättigungsstrom“ an der Anode:

$$E_a = \frac{(v - v')^2 m}{2e}, \qquad (8)$$

oder nach (7):

$$E_a = \frac{(\sqrt{2} \cdot \sqrt{e/m\, E_g} - v')^2 m}{2e}. \qquad (8a)$$

Danach muß allerdings, wenn der Bedingung genügt werden soll, $E_a = E_g$ werden, falls $v' = 0$, d. h. solange die kleinste Durchtrittsgeschwindigkeit durch das Gitter $= 0$ ist, d. h. solange E_g noch nicht die Potentialschwelle der Raumladung überwinden kann, solange als noch keine Sättigung zwischen Gitter und Glühdraht erreicht ist. Praktisch ist das nun bei allen verwendeten Gitterpotentialen der Fall, so daß also nach (8a) E_a beträchtlich kleiner sein kann als E_g.

Der Verlauf der $J_a = f(E_a)$-Kurve hängt nun, wenn man von der sekundären Emission absieht, ab von der Verteilung von v' auf die Gesamtemission, die der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung folgt.

Bedeutet H die Häufigkeit des Auftretens eines bestimmten v', α diejenige Geschwindigkeit, die in der Gesamtemission am häufigsten vertreten ist, d. h. in jedem Fall die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, so ist der Zusammenhang:

$$H = C \cdot \frac{v'^2}{\alpha^3} + e^{-\frac{v'^2}{\alpha^2}}. \qquad (9)$$

Bekanntlich sind nach diesem Gesetz die Geschwindigkeiten, welche kleiner als α sind, weniger zahlreich vertreten als die größeren. Nun ist aber die Wurfweite s, d. h. der Totpunktslagenabstand proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit, man kann also v'^2 durch s ersetzen:

$$H = C' \cdot s/\beta^{3/2} \cdot e^{-s/\beta}, \qquad (10)$$

wo β den am häufigsten vertretenen Totpunktslagenabstand bedeutet.

Der Strom, welcher an der Anode gemessen wird, ist (falls man von einer Eintrittsarbeit absieht, proportional der Zahl der Elektronen, deren Bahnscheitel die Anodenoberfläche berühren oder überschneiden. Der jeweilige Anodenstrom ist also:

$$J_a = \epsilon \int_A^{\infty} C' \cdot s/\beta^{3/2} \cdot e^{-s/\beta} ds, \qquad (11)$$

wo ε die elektrische Ladung eines Elektrons bedeutet. Die wahrscheinlichste Totpunktslage β ist dabei durch E_g und E_a bestimmt.

In Fig. 21 soll diese Anschauung verdeutlicht werden. Die Punkte auf der Abszisse

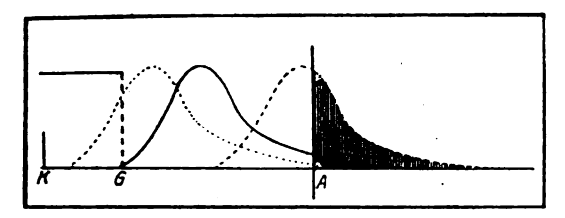


Fig. 21.

bedeuten Kathode, Gitter, Anode, die spiegelbildlich gezeichneten Geschwindigkeitsverteilungskurven bedeuten die Lagen der Scheitelpunkte, und zwar die ausgezogene Kurve für $E_g = E_{gs}$ (Sättigungsspannung für Gitter—Kathode), die punktierte für $E_g < E_{gs}$, die gestrichelte für $E_g > E_{gs}$. Der Anodenstrom ist dann jeweils der durch die Anode abgetrennte Flächeninhalt der Kurven.

Der Totpunktslagenabstand vom Gitter ist direkt proportional der elektrostatischen Feldstärke, so daß es also gestattet ist, s durch $E_g/E_g - E_a$ (Gleichung 6) auszudrücken. Ebenso kann man natürlich β als Funktion von E_g betrachten und proportional $E_g/(E_g - E_a)$ den Abstand verändern, d. h. bei steigendem E_a die Anode auf dieser Hyperbel verschieben. Für jedes A gilt dann Gleichung (11), so daß die graphische Integration von (10) die primäre Charakteristik $J_a = f(E_a)$ darstellt. Um die Übersichtlichkeit zu vergrößern, ist das Spiegelbild der Kurve (Fig. 21) gezeichnet. Fig. 22 zeigt diese Integralkurven in verschiedenen Maßstäben, die verschiedenen Gitterspannungen in den Diagrammen Fig. 13—16 entsprechen würden.

Das hier geschilderte Verfahren, den Anodenabstand statt β zu verändern, hat den Vorteil,

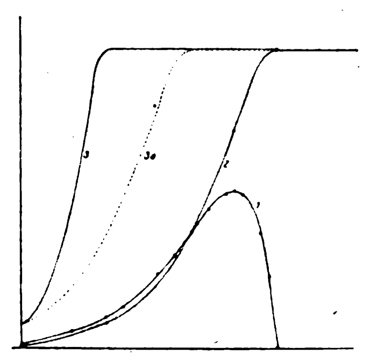


Fig. 22.

daß $\beta = \text{const} = 1$ gesetzt werden kann, so daß sich die Integration bedeutend erleichtert.

Mit den so gewonnenen Erfahrungen ist aber noch nicht völlig der Verlauf des primären Stromes zwischen Gitter und Anode erklärt.

Die Diagramme Fig. 18 und 19 zeigen, daß für den Fall, daß $E_a = 0$, die Zahl der an die Anode wandernden Elektronen zunächst bei steigenden Gitterpotentialen zunimmt, um nach Erreichung eines Maximums wieder zu sinken. Nach obiger Betrachtung ist das Potential des Gitters ohne beschleunigende Wirkung auf die Eintrittsgeschwindigkeit der Elektronen an der Anode. (Bei dieser Betrachtung ist ja Voraussetzung, daß E_g größer als E_a, ein prinzipieller Unterschied gegen die Vorgänge in der Sende- und Verstärkerröhre, wo das Gitter einen sehr großen Einfluß auf J_a hat, da, sobald E_g kleiner als E_a, durch E_g die Totpunktslagenabstände mehr oder weniger in den Raum Gitter—Kathode hinabgedrängt werden, so daß die Einwirkung von E_a verringert wird.) E_g dürfte demnach ohne Einfluß auf J_a sein (der geringe Gitterstrom ist hier zu vernachlässigen), Fig. 18 und 19 zeigen aber das Gegenteil, und zwar aus dem Grunde, weil sich hier zwei Effekte überlagern. Betrachtet man das Gitter als Anode, d. h. als Ausgangspunkt positiv gerichteter Feldlinien, so gilt für den Elektronenstrom das Langmuirsche Gesetz:

$$\frac{J_{\max}}{\text{qcm}} = \frac{C \cdot E^{3/2}}{a^2}. \qquad (12)$$

(12) gibt die für die Spannung E höchstmögliche Stromdichte an, unabhängig von der Temperatur des Drahtes, während die Beziehung zwischen Temperatur und maximalem Strom bekanntlich durch die Richardsonsche Gleichung gegeben ist:

$$J_{\max} = A \cdot F \sqrt{T} \cdot e^{-B/T}. \qquad (13)$$

Ist nun das Potential E_g sehr klein, so daß J in (12) kleiner ist als J in (13), so stehen dem Gitter mehr Elektronen zur Verfügung, als abgeleitet werden können, so daß sich in dem kanalartigen Raum zwischen den Gittermaschen eine sehr große Dichte der Totpunktslagen häuft, die infolge ihrer negativen Ladung eine ihrer Anzahl proportionale abstoßende Kraft gegenseitig aufeinander ausüben, die nun wieder die in Richtung der Anode liegende Kraftkomponente schwächt, so daß also in diesem Sinne ein niedriges Gitterpotential eine bremsende Wirkung ausübt. Erreicht nun E_g Werte, die so groß sind, daß die größte Dichte der Totpunktslagen nicht mehr in den Raum des Gitters fällt, so erlischt auch die bremsende Wirkung und es treten nun nach und nach alle Scheitel-



punkte in den durch (6) gegebenen Abstand vom Gitter.

Demzufolge müßte von einem gewissen E_g an J_a konstant bleiben und es dürfte sich dieses Verhältnis bei beliebig hohen E_g (bei gleichbleibender Temperatur) nicht mehr ändern.

Bei dieser Betrachtung ist aber bis jetzt nicht der Einfluß der Oberfläche des Gitters berücksichtigt worden (s. Fig. 3). Denn das Gitter hat neben den Maschen, deren Ebene senkrecht auf der Bewegungsrichtung der Elektronen steht, noch eine zylindrische Fläche, die parallel gerichtet ist. Infolgedessen ist hier bei genügend hohen Gitterspannungen eine starke zur Bewegungsrichtung senkrechte Kraftkomponente vorhanden, so daß die mit großer Näherung gradlinigen Elektronenbahnen nur parabolisch gekrümmt werden.

Ist die Durchtrittsgeschwindigkeit durch die Maschen $= g$, der im homogenen Felde E durchlaufene Weg $= x$, dann ist die Abweichung:

$$y = e/m \cdot \frac{E x^2}{g^2} \cdot \qquad (14)$$

Tritt nun eine Schar von Elektronen durch den Gitterkanal, so werden sie gleichmäßig sich über den ganzen Querschnitt verteilen, denn die „ziehende" Kraft der Maschen wirkt ja gleichmäßig auf den ganzen Querschnitt (die durch das Flechtwerk entstehende Inhomogenität des Feldes wird vernachlässigt). Die Kanalwände werden aber jedem nicht in der Symmetrieachse fliegenden Elektron eine Ablenkung erteilen gemäß (14), wo

$$E = E_g/l^2 \qquad (14a)$$

ist und l den Abstand des Elektrons von der Kanalwand bedeutet.

Aus dem Bereich der Feldlinien gelangt, fliegen die Elektronen gradlinig weiter. Schneiden sie dann noch die Anodenfläche, so werden sie als J_a gemessen, im anderen Falle laufen sie, je nach ihrer Geschwindigkeit an das höchste positive Potential, an das Gitter. Umschlösse also die Anode völlig das Gitter (koaxiale Anordnung), so dürfte dieser Effekt (bei gleicher Form des Gitters) nicht auftreten. Tatsächlich konnte diese Überlegung an Senderöhren (Telefunken) verifiziert werden.

Außerdem wächst die Zahl der an das Gitter gehenden Elektronen nicht nur mit der Zahl der an der Anode vorbeischießenden, sondern es kommen noch die Elektronen des Glühdrahtes hinzu, die eine so geringe Austrittsgeschwindigkeit haben, daß bei hohen Gitterspannungen ihre Totpunktslagenabstände erst in das Gitter fallen. Wird aber E_g zur Sättigungsspannung ($T =$ const!), so steigt J_g nur noch durch den ersten Effekt.

Wird nun T verändert und die Temperatur nicht in Graden, sondern in J_e bei konstanter Gitterspannung und nur der Bruchteil der an die Anode wandernden Elektronen gemessen, so entstehen die Kurven Fig. 20. Ist E_g klein, ist also eine relativ hohe Temperatur notwendig, um ein bestimmtes J_e zu erzeugen, so muß auch die Austrittsgeschwindigkeit (durch thermische Energie bedingt) groß sein, d. h. große Totpunktslagenabstände auftreten, also ein großes J_e gemessen werden.

Unter der Annahme, daß die Raumladung direkt proportional der Zahl der emittierten Elektronen wächst, muß die spontane Energie aber nicht in gleichem Verhältnis mit ihr zunehmen, sie muß erst schneller, bei höheren Temperaturen wieder langsamer als die Raumladung zunehmen, ein Ergebnis, das sich mit der Tatsache, daß bei steigender Temperatur glühende Körper in einem bestimmten Intervall ihre thermische Energieverteilung auf Kosten der Strahlung und zugunsten der Austrittsenergie der Elektronen verwenden. Ist E_g größer, so ist eine geringere Temperatur erforderlich, um denselben Emissionsstrom zu liefern (Langmuirsche Gleichung). Infolgedessen ist auch das Maximum nach höheren J_e verschoben, d. h. es müßten die Lagen des Maximums bei derselben Temperatur liegen, was, soweit es die Beobachtungsgenauigkeit zuließ, auch aus den Widerstandsänderungen des glühenden Drahtes mit Rückschluß auf die Temperatur verifiziert werden konnte. Die Verbindungskurve mußte dann dem Exponentialgesetz:

$$y = C x^{3/2} \qquad (15)$$

folgen.

2. Der Verlauf der sekundär emittierten Elektronen.

a) Der Anodenstrom als Funktion der Anodenspannung für $E_g/(E_g - E_a) =$ const.

Nachdem in den letzten Kapiteln ein Einblick in den Verlauf der primären Emission gewonnen worden ist, soll auf die an der Anode erfolgende Sekundäremission übergegangen werden.

Die theoretische Betrachtung ergibt in Gleichung (6), daß die Abstände der Totpunktslagen der Elektronen vom Gitter konstant bleiben, entweder, wenn bei Vernachlässigung der spontanen Austrittsgeschwindigkeit $E_a = 0$, oder wenn $E_g/(E_g - E_a)$ konstant bleibt. Für diesen Fall muß die Zahl der Elektronen, die an die Anode gelangt, ein konstanter Teil der Gesamtemission sein.

In Fig. 23 ist das Schaltungsschema der



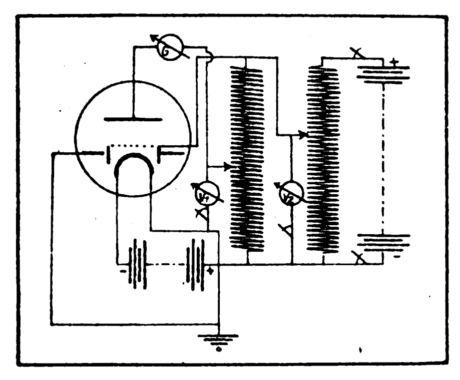


Fig. 23.

bei der Aufnahme der Kurven, Fig. 24, Anordnung gezeigt. In dem Diagramm ist der Anodenstrom in Abhängigkeit von E_g/E_a aufgetragen, als Parameter diente die Änderung von E_g/E_a (5 Proz. bis 100 Proz.).

Es ist die Gleichung (6) verifiziert, denn es zeigt sich in der Tat, daß in den Teilen der „Dynatron"-Kurve (Fig. 13), in denen die sekundäre Emission verschwindend klein ist, also bei gegen die Gitterspannungen kleinen Anodenspannungen oder im Falle, daß die Anodenspannung keine große Differenz gegen das Gitterpotential mehr aufweist, die Anode einen konstanten Teil der Gesamtemission erhält. Auch die oben erwähnte Abweichung infolge des δ in (6) ist zu Beginn bei kleinen E_g zu erkennen. Diese Übereinstimmung gibt die Berechtigung, die Richtigkeit der Gleichung anzuerkennen und eine Extrapolation für die Größe und den Verlauf in den Gebieten vorzunehmen, in welchen die sekundäre Emission herrscht. Sieht man von den kleinen Unregelmäßigkeiten, welche die Kurven im Bereiche der Sekundäremission besitzen, ab, so ist auffällig, daß diese Kurven einen nahezu gradlinigen Verlauf haben, welcher gegen die Annahme spricht, daß bei bestimmten Geschwindigkeiten jedes primäre Elektron eine bestimmte, allen Primären gleiche Zahl, auslöste. In diesem Fall müßte eine für jeden Totpunktslagenabstand konstante Zahl zu messen sein, die angibt, wieviel sekundäre Elektronen auf ein primäres kommen. Daher müßten dann alle Kurven Ordinaten haben, die in (für jeden Parameter) konstantem Verhältnis zu den Ordinaten der 100 Proz.-Kurve ständen. Das ist nun bei Fig. 24 nicht überall der Fall, und um diesen Vorgang genauer zu untersuchen, wurde dasselbe Diagramm an einer Röhre aufgenommen, die bei niedrigeren Potentialen einen Sättigungsstrom zwischen Gitter und Kathode besaß (Verstärkerröhre, Fig. 25).

b) Der sekundäre Sättigungsstrom.

An der 100 Proz.-Kurve ist zu erkennen, daß von 380 Volt an Sättigung vorliegt. Der Unterschied zwischen den Kurven (Fig. 24) besteht darin, daß der Verlauf der eigentlichen Charakteristik ein anderer ist (Fig. 16), jedoch bedeutet das keinen prinzipiellen Unterschied.

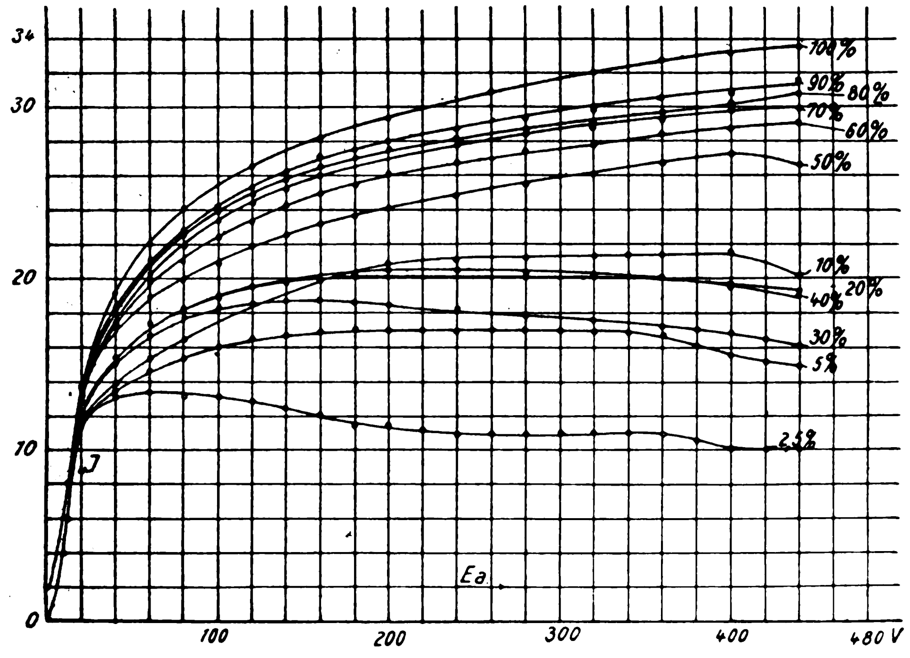


Fig. 24.

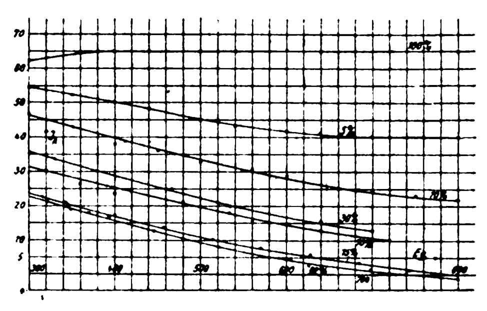


Fig. 25.

Wäre also bei gleichen Geschwindigkeiten die sekundäre Emission direkt proportional der Intensität der primären, so müßten die Kurven alle einander parallel laufen. Man sieht, daß dieser Fall erst bei höheren Spannungen (700 Volt) erreicht, daß bei höherer sekundärer Emission sich diese Spannung aber steigert. In diesem Vorgang liegt der analoge Fall zu dem Auftreten des Sättigungsstromes bei der thermischen Elektronenemission vor: Betrachtet man die Anode als Kathode, als Elektronenquelle, deren Ergiebigkeit abhängig ist von der Geschwindigkeit, mit welcher auf sie Elektronen treffen, so wird das Gitter zur Anode. Es tritt nun derselbe Fall ein wie bei einem Glühdrahte.

Die Endgeschwindigkeit der Primären (entsprechend der Temperatur des Drahtes) reicht zwar dazu aus, eine große Zahl sekundärer Elektronen auszulösen, das angelegte Potential ist aber nicht groß genug, alle Elektronen an sich zu ziehen.

Somit ist gezeigt, daß:

1. die Elektronen der sekundären Emission bei oder nach ihrem Austritt zum Teil Arbeit zu leisten haben, die ein genügend großes $E_g - E_a$ erfordert (Raumladung an der Anode). (Diese Erscheinung zeigte sich bei allen Messungen an verschiedenen Röhrensystemen, sobald das Vakuum dazu ausreichte);

2. die Intensität der sekundären Emission der Zahl der primären Elektronen direkt proportional ist unter der Voraussetzung, daß sekundärer Sättigungsstrom fließt (Parallellauf der Kurven bei Sättigung).

(Es ist allein möglich, mit der angebenen Art der Messung diese Erscheinung zu finden, weil bei der normalen Schaltung (Dyantron) sich mit steigender Gitterspannung die Endgeschwindigkeit der primären Elektronen ändert). Im Bilde der Darstellung von Fig. 21 gesprochen, hieße es, daß der Abstand Gitter—Anode konstant gehalten werde (β = const.)

Das ist auch die Erklärung für die Abweichung der Kurven der Fig. 24, weil dort bei starker Sekundäremission $E_g - E_a$ kleiner als das sekundäre Sättigungspotential war.

c) Reflexion und Rückdiffusion in der Anode.

Vor der Fortsetzung dieser Untersuchungen soll kurz auf die Ursachen der oben erwähnten Unregelmäßigkeiten eingegangen werden.

Es kommen, abgesehen von technischen Fehlern, zwei Effekte in Betracht, welche den glatten Verlauf der beiden Emissionen beeinträchtigen und fälschen: Die Reflexion der primären Strahlung und ihre Rückdiffusion.

Da es ja unmöglich ist, hier eine Trennung der primären und sekundären Strahlung vorzunehmen, so kann man nur aus den Unregelmäßigkeiten der Kurven auf die Art und das Vorhandensein einer Fehlerquelle schließen. So gelingt es in der Tat bei den Kurven zu zeigen, wann man es mit Rückdiffusion und wann mit Reflexion zu tun hat. Diese von Lenard[1]) genau definierten Erscheinungen unterscheiden sich darin, daß bei der Reflexion die primären Elektronen in den obersten Atomschichten reflektiert werden, daher also nicht die Ladung der Anode erhöhen, während sie bei der Rückdiffusion ziemlich tief in das Gefüge der Anode eintreten, auf welchem Wege sie eine Ablenkung bis zu 180 Grad erhalten können. Daraus geht hervor, daß die Reflexion nur dann eintreten kann, wenn das primäre Elektron mit kleiner Geschwindigkeit aufprallt, so daß es die Eintrittsarbeit nicht leisten kann, während bei der Rückdiffusion eine sehr große Auftreffgeschwindigkeit vorhanden sein muß, weil eine große kinetische Energie notwendig ist, um tiefer in das Atomgefüge einzutreten.

Sehr deutlich zeigt sich dieser Fehler im Diagramm (Fig. 27) bei allen denjenigen Kurven, welche mit einer bedeutenden Geschwindigkeit der primären Emission verbunden sind (5 Proz., 10 Proz., 20 Proz., 30 Proz., 40 Proz., 50 Proz.). Die Geschwindigkeit ist allerdings bei 60 Proz. bis 90 Proz. am größten, doch reicht in diesem Fall $E_g - E_a$ offenbar nicht mehr aus, die rückdiffundierten Elektronen an sich zu ziehen. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist diese Abweichung in den Kurven (Fig. 17) auf die geschilderten Effekte zurückzuführen, wobei bemerkenswert ist, daß diese Unregelmäßigkeiten bei ungefähr gleichem E_a, d. h. bei gleicher Endgeschwindigkeit unabhängig von E_g auftreten.

---

1. Lenard, Qnant. üb. Kathodenstr. a. Geschw. 1918, S. 190.



d) Der Rückgang der sekundären Emission bei kleinen $E_g - E_a$.

Bevor zu einer umfassenden Behandlung der Vorgänge übergegangen werden soll, werde noch der letzte Abschnitt der „Dynatroncharakteristik besprochen, der bis jetzt noch nicht behandelt wurde.

Dieser Teil zeigt den mehr oder weniger steilen Abfall der sekundären Emission, einen Anstieg der negativen Aufladung der Anode. Nach Hull ist das Gitter dann nicht mehr positiv genug, alle Elektronen abzuführen. Diese etwas irreführende Ausdrucksweise ließe sich wohl dahin verdeutlichen, daß das elektrostatische Feld zwischen Anode und Gitter nicht mehr stark genug ist, die für den Austritt sekundärer Elektronen erforderliche Arbeit zu leisten.

Betrachtet man den Verlauf dieses Teiles der Kurve in Fig. 13—16, so erkennt man, daß der Eintritt der Abnahme der Sekundäremission bei den verschiedenen Konstellationen verschieden ist. Die Kurven in Fig. 13 und 14 sind an derselben Röhre aufgenommen mit dem Unterschied, daß bei ersterer der Abstand Gitter—Anode 14 mm, bei letzterer 3 mm betrug. Innerhalb der verschiedenen Spannungen herrscht aber eine gewisse Übereinstimmung. Um diese festzustellen, wurden die in Fig. 26 dargestellten Kurven aus Fig. 14 berechnet.

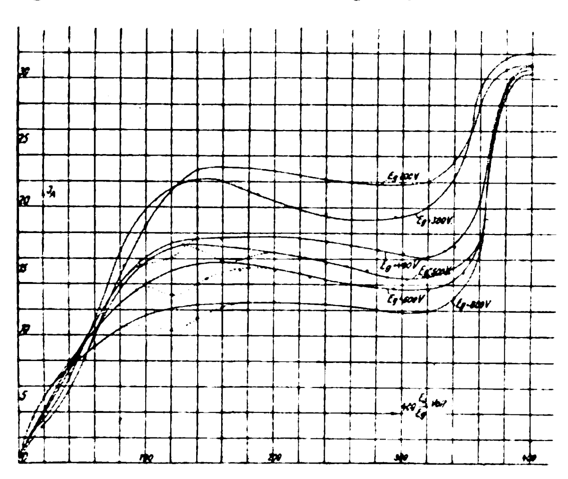


Fig. 26.

Bei jenen Kurven ist die Gitterspannung Parameter, bei diesen ist derselbe Parameter aber mit dem Unterschied, daß auf der Abszisse statt E_a E_a/E_g aufgetragen ist, so daß auf jeder Senkrechten Punkte gleicher Geschwindigkeit liegen. Für den Fall gleicher Geschwindigkeit und gleicher Zahl primärer Elektronen, die durch den Sättigungsstrom gegeben ist, muß die sekundäre Emission dieselbe sein; die (bei größeren E_g immer geringer werdende) Abweichung der Kurven voneinander ist nur in der oben geschilderten Sättigung begründet. Die „Grenzkurven" der sekundären Emission kommen bei steigendem E_g schließlich zur Deckung, d. h. es ist eine immer größere Spannundsdifferenz zwischen Gitter und Anode notwendig (weil bei wachsendem E_g in $E_g/E_a = \text{const}$ der Ausdruck $E_g - E_a$ immer größer wird), um alle Elektronen wegzuführen. Eine ganz einwandfreie Sättigung wurde selbst bei Spannungsdifferenzen von 3000 Volt nicht beobachtet für den Fall des Minimums der „Dynatron"charakteristik. In den Fällen, wo das Maximum der sekundären Emission noch nicht erreicht ist, tritt bedeutend früher Sättigung ein, wie aus den Kurven Fig. 25 hervorgeht. Für die technische Auswertung des „Dynatrons" ist das von großer Bedeutung.

e) Diskussion III.

Die in D 1 d) entwickelte Theorie soll nun mit den Messungen der letzten Kapitel in Einklang gebracht und abgeschlossen werden.

Aus Obigem geht hervor, daß die Lage des Minimums der „Dynatroncharakteristik" von der Größe des Potentialgradienten abhängig ist, der sich zwischen Gitter und Anode befindet. In gleicher Weise ist aber auch die Größe der sekundären Emission hierdurch definiert (wenn von der Zahl der primären abgesehen wird).

Je größer die elektrostatische Feldstärke i Raume Gitter—Anode ist, umso geringer ist die Endgeschwindigkeit der primären Elektronen durch die „streuende" Kraft des Gitters bei hohen Spannungen; je größer sie aber ist, um so mehr Energie steht für den Elektronenaustritt zur Verfügung. Daher kommt es, daß die Sekundäremission wesentlich anders verläuft bei großem Abstand von Gitter und Anode. Denn bei gleichem $E_g - E_a$ ist in diesem Fall (Röhre 1) der Potentialgradient bedeutend größer als im zweiten Fall. Fig. 13 zeigt wegen der Streuwirkung eine geringere Emission an der Anode auf als Fig. 14. (Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch der Auftreffwinkel an der Anode die Sekundäremission beeinflußt), während andererseits eine kleine Änderung von E_a in Fig. 13 einen viel größeren Einfluß ausübt, so daß die Kurve steiler wird.

Die Ursache liegt, wie aus D 1 d) folgt, in dem Umstande, daß hier E_a nur die Streukraft des Gitters zu überwinden hat, d. h. „es zieht die vorbeischießenden Elektronen an sich", wozu ein geringerer Energieaufwand notwendig ist, bei gleicher Endgeschwindigkeit auf der Anode, als im zweiten Fall, wo eine Steigerung von E_a allein eine Vergrößerung der Geschwin-

Tabelle IV.

E_a	1a	2a	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c
10	2,5	5,5	3,0	27,0	4,0	34,0	2,5	220	5,0	442	2,0	2000	8,0	8,2	8,4	11,7	9,1	8,9	8,3
20	5,5	10,5	5,0	43,0	7,5	64	4,5	400	9,5	840	3,5	3500	18,0	16,2	18,6	17,0	15,6	15,8	23,7
40	12,5	27,5	14,0	112,0	21,0	180	13,5	1190	28,0	2480	7,5	7500	41,0	42,6	48,5	47,7	46,5	46,6	50,7
60	17,5	40,0	20,0	171,0	30,5	260	21,0	1770	46,5	3580	10,0	10000	55,0	61,6	74,0	69,0	69,0	67,5	67,6
80	20,0	47,0	20,5	176,0	34,5	295	22,0	1945	42,5	3850	10,2	10200	65,6	72,4	76,2	78,2	76,0	72,5	69,0
90	20,5	47,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,2	72,4	—	—	—	—	—
100	20,5	47,0	20,0	171,0	34,5	295	21,5	1900	42,5	3760	10,0	10000	67,2	72,4	74,0	78,2	74,2	70,9	67,6
110	20,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,2	—	—	—	—	—	—
120	20,5	47,0	20,0	171,0	33,5	287	20,5	1840	41,5	3670	9,9	9900	67,2	72,4	74,0	76,2	71,8	69,1	66,9
130	20,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,2	—	—	—	—	—	—
140	20,2	—	19,5	167,0	33,0	282	20,5	1820	41,2	3640	9,9	9900	66,3	—	72,4	74,8	70,7	68,6	66,9
150	20,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65,6	—	—	—	—	—	—
160	20,0	—	19,5	167,0	22,5	288	20,5	1810	40,9	3620	10,0	10000	65,6	—	72,4	74,9	70,7	68,2	67,6
170	20,5	—	19,2	165,0	32,0	287	20,5	1810	41,0	3620	10,1	10100	67,2	—	71,2	76,2	70,7	68,2	68,3
180	20,5	—	19,2	165,0	32,2	287	21,1	1870	45,0	3980	11,2	11200	67,2	—	71,2	76,2	73,0	75,0	75,7
190	23,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,2	—	—	—	—	—	—
200	27,0	—	22,0	188,0	38,0	325	23,5	2080	55,0	4870	13,5	13500	75,4	—	81,4	86,2	81,2	91,8	91,2
210	29,0	—	25,0	284	42,0	360	26,0	2300	57,0	5020	14,0	14000	88,6	—	92,7	95,5	89,8	94,6	94,8
240	30,5	—	27,0	231	44,0	377	29,0	2560	60,0	5300	14,8	14800	100	—	400	100	100	100	100

digkeit nach sich zieht, woraus dann wiederum eine Steigerung der Sekundäremission folgt. Umgekehrt ist bei großem Gradienten noch bei kleinem $E_g - E_a$ genug Energie vorhanden die sekundäre Arbeit zu leisten, woraus erhellt, daß hier die sekundäre Emission sich über höhere Bereiche von E_a erstreckt.

Nun wurde oben nachgewiesen, daß eine Raumladung an der Anode durch den Austritt der Sekundärelektronen auftritt, somit muß sich der sekundäre Elektronenstrom in Abhängigkeit von $E_g - E_a$ nach dem Langmuirschen Gesetz bewegen, so daß die Grenzkurve der Sekundäremission die Form hat:

$$J_s = J_{ps} - \frac{C \cdot (E_g - E_a)^{3/2}}{A^2}. \qquad (17)$$

Logarithmiert man den letzten Teil der Kurve graphisch, so hat die sich ergebende Gerade tatsächlich den Richtungsfaktor 1,5.

Mit dem Quadrat des Abstandes A muß die Kurve immer flacher werden, was auch der Fall ist (Fig. 13 und 14).

Eine Ungenauigkeit ist nun offenbar durch die Rückdiffusionerscheinungen verursacht, denn anders ist der über weite Bereiche laufende Sättigungsstrom in Fig. 13 nicht zu deuten und nach Gleichung (17) dürfte der Fall, daß $J_s = 0$, also $J_a = J_{ps}$ erst auftreten, wenn $E_g = E_a$. Möglich ist auch eine Störung durch die Dichte der primär einfallenden Elektronen. Daß aber generell diese Gleichung gilt, zeigt das Zusammenfallen des letzten Teiles der Kurven in Fig. 26.

In ganz analoger Weise wurden die Kurven Fig. 27 (Tab. IV) aufgenommen.

Fig. 14 zeigt Messungen, $J_a = f(E_a)$ bei E_g = const bei 7 verschiedenen Emissionsstärken. (1a—7a) 3b—7b gibt die auf einen gemeinsamen Meßbereich reduzierten Werte nach Tab. I; 1c—7c reduziert alle Messungen auf das gleiche J_a (für $E_a = E_g$).

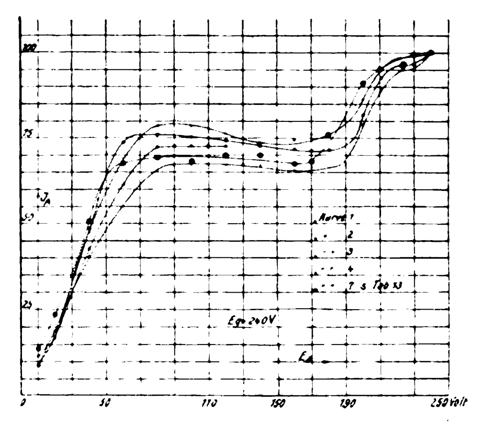


Fig. 27.

Somit ist es möglich, die relativen Veränderungen der Charakteristik bei Änderung der Austrittsgeschwindigkeitsverteilung durch gesteigerte Kathodentemperatur unter sonst gleichen Verhältnissen zu messen. (Die Messungen für $E_a = 0$ waren zum Teil unzuverlässig, weshalb die Kurven für diesen Fall nicht gezeichnet wurden, da ja auch deren Verlauf durch Fig. 18 dargestellt und ausführlich besprochen worden ist). Messung 1 und 2 bezieht sich auf derart niedrige Temperaturen, daß die Ergebnisse noch durch die Emission positiver Ionen gefälscht sein dürften. Dann zeigt sich aber ein Abfall in der Austrittsgeschwindigkeit, durch die ihrerseits eine schwächere sekundäre Emission folgt. Bei steigenden Temperaturen steigt die spontane Emissionsgeschwindigkeit beträchtlich und mit ihr die Sekundärstrahlung. Das ist eine volle Bestätigung der oben gefundenen Annahme der Verschiebung der thermischen Energieverteilung. (In Fig. 27 wurden die Kurven 5 und 6 wegen der Verminderung der Klarheit nicht wiedergegeben.)

B. Die sekundäre Anode.

Für die Konstruktion technisch brauchbarer Röhren taucht die Frage auf, von welchen Faktoren das Verhältnis primär auftreffender zu sekundär emittierten Elektronen abhängt.

Daß direkt durch die Zahl der Primären nichts geändert wird, wurde oben gezeigt.

Das Quadrat der Geschwindigkeit ist umgekehrt proportional $E_g - E_a$. Einer Steigerung von E_a steht aber obengenannte Schwierigkeit entgegen, da nicht die erforderliche Austrittsarbeit geleistet werden kann, doch führen die Ergebnisse der theoretischen Betrachtung auf einen Weg, dies Hindernis zu umgehen.

Will man $E_g - E_a$ möglichst groß machen, dabei aber doch gegen die Anode ein starkes elektrostatisches Feld erzeugen, so muß man also die primären Elektronen durch eine andere Elektrode vom Glühdraht her beschleunigen durch die, welche die sekundäre Austrittsarbeit leisten muß. Es ist also eine Trennung der beiden Emissionen erforderlich, die ausführbar, weil die sekundären Elektronen eine bedeutend kleinere Austrittsgeschwindigkeit haben als die primären, da ihr Austritt mit beträchtlichem Energieverlust verbunden ist.

In der Anordnung der Röhren 1 und 2 wurde diese Aufgabe durch Einführung der vierten Elektrode gelöst. Die primären Elektronen werden durch das zylinderförmige Gitter nach Möglichkeit gegen die sekundäre Anode abgeschirmt und können an die nahe Anode treten, während den langsamen sekundären Elektronen die große Fläche des Ringes zur Verfügung steht. In dieser immerhin vorläufigen Konstruktion ließ sich ein Nachteil nicht vermeiden, daß nämlich durch die nach außen drängenden Kraftlinien in dem Feld zwischen Gitter und Anode von der sekundären Anode die primären Elektronen mit einer geringeren Geschwindigkeit auf die Anode treffen, dazu auch nicht mehr senkrecht, sondern in einem spitzen Winkel, selbst tangential.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß es ein Optimum der Spannungsverhältnisse geben muß, wenn nämlich einerseits $E_g - E_a$ so klein geworden ist, daß die primäre Endgeschwindigkeit

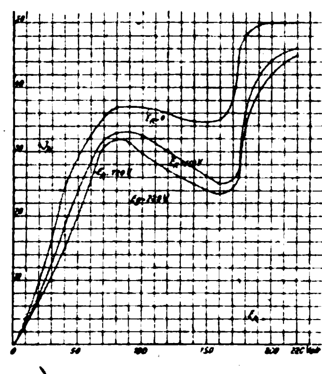


Fig. 28.

stark angewachsen ist, auch eine Ablenkung des Ringes keine Rolle spielt, so daß der günstigste Einfallswinkel an der Anode erhalten bleibt, und wenn das Feld der sekundären Anode genügend stark ist, die Austrittsarbeit zu leisten. Wird aber das Potential dieser sekundären Anode über das Optimum hinaus gesteigert, so gelangen auch primäre Elektronen an den Ring, so daß eine sekundäre Emission an der Anode durch Verringerung von J_a vorgetäuscht wird.

Das Schema der Schaltung bei der Aufnahme der Diagramme in Fig. 28 zeigt Fig. 29. Die Kurven zeigen den Verlauf des Anodenstromes als Funktion von E_a, allen Kurven ist dieselbe Gitterspannung gemeinsam, als Parameter ist die Spannung der sekundäre Anode gewählt.

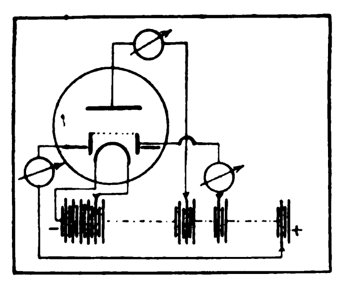


Fig. 29.

Es zeigt sich, daß durch Erhöhung der Ringspannung die sekundäre Emission beträchtlich gesteigert werden kann, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei dieser Messung die Gitterspannung so gering war, daß die Sekundäremission sehr schwach war.

Es wird nie ganz zu vermeiden sein, daß alle primären Elektronen bei hohen Spannungen der sekundären Anode ungehindert an die Anode treten, hauptsächlich die Elektronen mit geringer Geschwindigkeit werden abgelenkt werden. Das zeigen auch die Kurven Fig. 28, da im Falle der hohen sekundären Anodenspannung J_a bei $E_a = E_g$ kleiner wird. Daß aber die Abweichung dieser Kurven nicht allein auf dem erwähnten Umstand beruht, sondern daß die sekundäre Emission tatsächlich gesteigert wird, zeigt die Größe der Abweichung beim Maximum der sekundären Emission. Hier ist die Differenz doppelt so groß. Mit $E_r = 560$ Volt ist allerdings Sättigung erreicht (wie auch der gerade Verlauf beweist), denn die Abweichung der Kurve für $E_r = 720$ Volt liegt wohl allein in obigem Verlust. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß selbst für den Fall, daß $E_a = E_g$ ist, noch sekundäre Emission stattfindet, sobald das Ringpotential noch höher ist. Auch hier liegt ein Grund für die Abweichungen am Ende der Charakteristik.

Bei der Röhre 1 konnten diese Kurven wegen der starken Beeinflussung des primären Stromes durch das Potential des Ringes infolge des großen Abstandes zwischen primärer Anode und dem Gitter nicht benutzt werden (Fig. 11, C 2).

Bedingung für die Verwendung einer sekundären Anode ist also ein geringer Abstand zwischen dem Gitter und der primären Anode.

E. Konstruktionsbedingungen für praktisch brauchbare Röhren.

Über die Konstruktionsbedingungen für die in der Fernmeldetechnik verwendbaren Sekundärstrahlenröhren können an Hand des Vorangegangenen jetzt Angaben gemacht werden.

Eine solche Röhre müßte folgenden Bedingungen genügen:

1. Hohe Sekundäremission;
2. Gradliniger Verlauf derselben;
3. Steilheit der Charakteristik.

Bei den konstruierten Röhren mußte auf Erfüllung der Forderung 1. aus erwähnten Gründen verzichtet werden. Hull hat aber in seinen Arbeiten mit einfachem Gitter 20 fache sekundäre Emission erreicht, womit die prinzipielle Möglichkeit dargetan ist.

Bedingung 2 ist durch die Anwendung der sekundären Anode innerhalb weiter Grenzen erreichbar (nämlich innerhalb der Grenzgeschwindigkeiten (s. oben).

Es ist zum Teil nicht erwünscht, daß hohe Spannungen erforderlich sind (Verstärkerrohr), man wird daher das Auftreten einer großen Raumladung vermeiden, was in der Dimensionierung und Anordnung des Glühdrahtes zu berücksichtigen ist; in den benutzten Röhren war in dieser Hinsicht die Anbringung der eingekapselten Coolidge-Kathode unzweckmäßig.

Daher dehnt sich die Verteilung der Geschwindigkeiten über einen sehr großen Bereich. Die Verteilung an der Anode bleibt dieselbe, so daß hohe Anodenspannungen erforderlich sind, um einer genügenden Zahl von Elektronen eine große Geschwindigkeit zu geben. Mithin ein flacher Anstieg der sekundären Emission.

Daraus folgt die Bedingung:

Ein nach Möglichkeit allseitig umschlossener Glühdraht mit geringem Querschnitt.

Geringster Abstand zwischen Anode und Gitter.

Gitter aus dünnen Drähten, kleinem Flächeninhalt, großem Durchgriff und möglichst geringer der Elektronenrichtung parallele Flächen.

Eine sekundäre Anode in größter Nähe der primären, gegen das Gitter abgeschirmt.

Eine Röhre, die bis auf die sekundäre Anode und den Flächeninhalt des Gitters diesen Bedingungen genügte, war die Verstärkerröhre, an welcher die Kurven (Fig. 16) aufgenommen wurden. Allerdings machte sich bei ihr das nicht ganz vollkommene Vakuum störend bemerkbar; denn für „Dynatron" ist die erste Bedingung, weil die geringsten Geschwindigkeitsschwankungen der primären Elektronen (durch Ionisation) nach Obigem erhebliche Störungen hervorrufen müssen, im Gegensatz zur Primärstrahlenröhre, wo bei ungenügendem Vakuum sich nur das Auftreten positiver Ionen bemerkbar macht, während Geschwindigkeitsverluste nicht in Erscheinung treten. Deshalb genügte das Vakuum der benutzten Sende- und Verstärkerröhren wohl zu diesem Zweck, war aber für die Erzeugung von Sekundärstrahlen in den meisten Fällen unbrauchbar.

Als Hochfrequenzerzeuger ist die Sekundärstrahlenröhre dann sowohl in der von Hull verwendeten (Duddellschen) Schaltung des Schwingungskreises (Fig. 30) zu benutzen bei Ausnutzung der negativen Charakteristik, oder auch, wenn eine sekundäre Anode vorhanden, die übliche Rückkoppelung. In diesem Fall tritt die Anode an Stelle des Gitters, die sekundäre Anode an Stelle der primären Anode (Fig. 34). Man hat dann allein die Differenz zwischen sekundären und primären Elektronen, somit eine

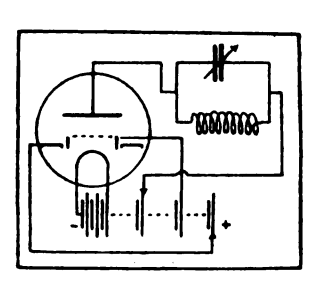


Fig. 30.

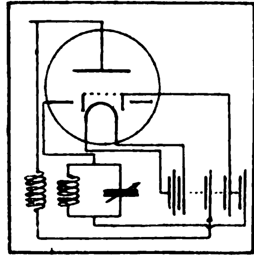


Fig. 31.

positive Charakteristik. Günstig wird diese Schaltung erst dann, wenn die sekundäre Emission mehr als doppelt so groß als die primäre wird.

F. Zusammenfassung.

1. Es werden 2 Hochvakuumgitterröhren konstruiert, an denen die Emission sekundärer Elektronen untersucht wird.

2. Bei der Evakuierung werden die Vakuumkriterien die durch den Gasgehalt des Glühdrahtes verursachten Widerstandsschwankungen und die durch den Gasgehalt des Entladungsraumes hervorgerufene Hysteresis der Charakteristik benutzt.

3. Es wird die Anwesenheit einer Raumladung an der sekundären Emissionsquelle nachgewiesen,

4. Für den Fall sekundären Sättigungsstromes ist die Zahl der sekundär emittierten Elektronen direkt proportional der Zahl der primären bei konstanter Endgeschwindigkeit der letzteren.

5. Es wird eine sekundäre Anode als 4. Elektrode eingeführt und hierdurch die sekundäre Raumladung überwunden.

6. Nachweis des linearen Verlaufes der Charakteristik und hieraus Ableitung der technischen Verwendbarkeit der Sekundärstrahlenröhre.

7. Richtlinien für die Konstruktion praktisch brauchbarer Röhren und die Möglichkeit der Schwingungserzeugung mit der Sekundärstrahlenröhre mittels Rückkoppelung.

9. Nachweis des Eintritts einer Verschiebung in der Verteilung der thermischen Energie des Glühdrahtes auf Austrittsenergie der Elektronen und Raumladung bei verschiedenen Temperaturen.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität.

(Eingegangen 3. Januar 1923.)

Über die Schwingungen eines Teilchens unter periodisch wiederholten Impulsen.

Von K. C. Kar.

E. Budde[1]) hat eine Methode angegeben, die Bewegung eines quasielastisch gebundenen Teilchens unter der Wirkung von periodischen Impulsen zu berechnen. Er betrachtet die durch die Stöße einzeln hervorgerufenen freien Schwingungen und setzt daraus den ganzen Bewegungsvorgang zusammen. In dieser Arbeit erhalten wir die Buddesche Formel auf kürzerem Wege.

Die Schwingungsgleichung eines gedämpften Teilchens ist

$$\ddot{x} + 2b\dot{x} + \varepsilon^2 x = 0,$$

und ihrer Lösung

$$x_t = e^{-bt}\left\{\dot{x}_0 \frac{\sin pt}{p} + x_0\left(\cos pt + \frac{b}{p}\sin pt\right)\right\} \quad ^{2)}$$

wo $p^2 = \varepsilon^2 - b^2$.

Hieraus sieht man[3]), daß ein zur Zeit $t = t'$ wirkender Stoß, der die Anfangsgeschwindigkeit u momentan erzeugt, eine Verschiebung vom Betrage

$$x_t = \frac{u}{p} e^{-b(t-t')} \sin p(t-t')$$

hervorruft.

Wenn ein periodischer Impuls jedesmal im Zeitmoment $t = 0, \tau, \cdots n\tau$ wirkt, so wird

$$x_{(n+e)\tau} = \frac{u}{p}[e^{-b(n+e)\tau} \sin p(n+e)\tau$$
$$e < 1 \qquad + e^{-b(n-1+e)\tau} \sin p(n-1+e)\tau + \cdots\cdots + e^{-be\tau} \sin pe\tau].$$

Ersetzen wir $e\tau$ durch T, so folgt

$$x_{(n+e)\tau} = \frac{u}{p} e^{-bT}[e^{-bn\tau} \sin p(n+e)\tau + e^{-b(n-1)\tau} \times \sin p(n-1+e)\tau + \cdots\cdots + \sin pT].$$

Budde betrachtet nun als besonders interessant den Fall, daß die Periode τ der Impulse mit derjenigen der freien Schwingung übereinstimmt; dann ist $p\tau = 2\pi$ und man hat

$$x_{(n+e)\tau} = \frac{u}{p} \sin pT e^{-bT}(e^{-bn\tau} + e^{-b(n-1)\tau} + \cdots\cdots + 1)$$

und für unendlich großes n

$$x_{(n+e)\tau} = \frac{u}{p} \cdot \frac{e^{-bT}}{1 - e^{-b\tau}} \sin pT$$

in Übereinstimmung mit der Formel (15) von E. Budde.

1) Diese Zeitschr. 18. 69, 1917.
2) Rayleigh, Theory of Sound. 2nd Ed. Vol. 1, S. 74.
3) S. auch Rayleigh, l. c.

47. Corporation Street, Calcutta (Indien).

(Eingegangen 1. September 1922.)

Zur Aberrationstheorie.

Bemerkung zu einer Abhandlung von A. Kopff[1]).

Von Paul S. Epstein.

In der erwähnten Arbeit diskutiert Herr Kopff in anregender Weise die Ausdrücke für die Aberration des Fixsternortes, zu denen einerseits die Theorie des ruhenden Äthers, andererseits die Relativitätstheorie führen. Er kommt zu dem interessanten Resultat, es bestünden so erhebliche Unterschiede, daß die Entscheidung zwischen beiden Theorien auf dem Wege der Aberrationsmessungen im Bereiche der heutigen Meßgenauigkeit liege. Ich möchte hier einigen Zweifeln zu diesem Ergebnis Ausdruck geben, da es mir scheint, daß die erwähnten Unterschiede nur scheinbare sind.

Die Formeln, welche den Sternort φ' für einen mit der Geschwindigkeit v bewegten Beobachter mit dem Sternort φ für einen ruhenden Beobachter verbinden, sind, wie auch Herr Kopff angibt:

in der klassischen Theorie

$$\sin(\varphi' - \varphi) = \frac{v}{V} \sin\varphi', \tag{1}$$

in der Relativitätstheorie

$$\cos\varphi' = \frac{\cos\varphi - \frac{v}{V}}{1 - \frac{v}{V}\cos\varphi}, \tag{2}$$

wobei φ von der Bewegungsrichtung aus zu messen ist, und V die Geschwindigkeit des Lichtstrahls für den ruhenden Beobachter darstellt.

Die beiden Ausdrücke sind indessen nur dann unmittelbar vergleichbar, wenn die Lichtquelle relativ zum Äther ruht, auf den wir auch die Ruhe bzw. Bewegung der beiden Beobachter beziehen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so hat man trotzdem in (1) für v wieder nur die Geschwindigkeit v_b des Beobachters relativ zum Äther einzusetzen, da ja bekanntlich die Lichtfortpflanzung vom Bewegungszustand der Lichtquelle unabhängig ist. Andererseits besitzen die Formeln der Relativitätstheorie die Gruppeneigenschaft, so daß man in (2) für v nach Belieben die volle Relativgeschwindigkeit zwischen Beobachter und Lichtquelle oder irgend einen Teil derselben, im besonderen die Größe v_b, welche für die klassische Theorie charakteristisch ist, einsetzen kann, wobei allerdings der Winkel φ seine geometrische Bedeutung ändert. Man muß aber im Auge behalten, daß man nur bei dem zweiten Vorgehen der üblichen Definition der Aberration gerecht wird und ein mit Formel (1) vergleichbares Resultat erhält: nämlich die Änderung des Sternortes, wenn die Geschwindigkeit des Beobachters um v_b geändert wird. Unter der ersten Voraussetzung dagegen enthält das Ergebnis Bestandteile der Säkularbewegung und Retardierung, welche in der Astronomie von dem reinen Aberrationseffekt abgetrennt werden.

Um zu praktisch anwendbaren Ausdrücken für die jährliche Aberration zu gelangen, argumentiert man am besten in der folgenden Weise. Die Bewegungen sowohl eines Fixsternes als der Sonne können mit genügender Genauigkeit als geradlinig und gleichförmig angesehen werden. Daher erfolgt die Verschiebung des von der Sonne aus gesehenen Sternortes am Himmel praktisch geradlinig und gleichförmig. Für den Beobachter auf der Erde dagegen schwankt die Lage des Sternes um diese Gerade herum infolge der jährlichen Aberration (die tägliche Aberration wollen wir vernachlässigen). Um diese jährliche Aberration zu berechnen, empfiehlt es sich daher, die Formeln (1) und (2) für den Übergang von der Sonne zur Erde anzuwenden und unter v die Erdgeschwindigkeit v_e relativ zur Sonne, unter φ den von der Sonne aus gemessenen Sternort zu verstehen. Daß dies in der Relativitätstheorie gestattet ist, ist ohne weiteres klar; aber auch die Fresnelsche Überlegung, die Neigung des Fernrohres betreffend, welche auf Gleichung (1) führt, ist gleichfalls auf diesen Fall anwendbar, denn sie setzt nur voraus, daß man eine neue Geschwindigkeit v_e hinzufügt, und ist unabhängig davon, ob das Anfangssystem sich in Ruhe oder Bewegung befindet. Nur ist zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit V des vom Stern kommenden Lichtes vom Standpunkt des Sonnenbeobachters nicht die Geschwindigkeit c im Äther ist, da ja die Sonne sich relativ zu diesem mit der Geschwindigkeit v_s bewegt, was eine Komponente $v_s \cos\varphi_s$ in der Richtung des Lichtstrahles bedingt. Als Geschwindigkeit V ist daher $V = c + v_s \cos\varphi_s$ anzusetzen.

Mit der Abkürzung $\beta = v/c$ hat man daher

$$\sin(\varphi' - \varphi) = \frac{\beta_e \sin\varphi'}{1 + \beta_s \cos\varphi_s},$$

oder bei Beschränkung auf Glieder erster und zweiter Ordnung in β den Villarceauschen Ausdruck

$$\sin(\varphi' - \varphi) = \beta_e \sin\varphi' (1 - \beta_s \cos\varphi_s'). \tag{3}$$

Aus der hier gegebenen Ableitung geht hervor, daß das Hereinspielen der Sonnengeschwindigkeit in den Aberrationsausdruck seinen physikalischen Grund darin hat, daß für den Sonnenbeobachter der vom Stern kommende Strahl

1) A. Kopff, diese Zeitschrift **23**, 120, 1922.

sich nicht mit der Geschwindigkeit c fortpflanzt. In der Relativitätstheorie dagegen gilt das Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit; dieselbe ist für jeden Beobachter gleich c, und man hat in (2) $V = c$ zu setzen, so daß das Ergebnis vom Bewegungszustand der Sonne unabhängig wird.

Um $\varphi' - \varphi$, ebenso wie in (3), durch die direkt beobachtbare Größe φ' auszudrücken, kehren wir zunächst Formel (2) um

$$\cos\varphi = \frac{\cos\varphi' + \beta_e}{1 + \beta_e \cos\varphi'},$$

und erhalten hieraus

$$\sin(\varphi - \varphi') = \beta_e \sin\varphi' \left(1 - \frac{\beta_e}{2}\cos\varphi'\right). \quad (4)$$

Der Vergleich der beiden Endformeln (3) und (4) für die jährliche Aberration zeigt, daß zwar Unterschiede in Gliedern zweiter Ordnung vorhanden sind, daß aber dieselben zurzeit außerhalb der Möglichkeit einer messenden Feststellung liegen. Die jährliche Aberration ist in beiden Fällen von der Eigengeschwindigkeit der betreffenden Sterne unabhängig und für alle Objekte einer gegebenen Himmelsstelle die gleiche. Abgesehen von der Kleinheit der Glieder zweiter Ordnung, fehlt es daher an festen Punkten, auf welche man die Messungen beziehen könnte.

Pasadena, Juli 1922. Norman Bridge Laboratory of Physics.

(Eingegangen 29. Juli 1922.)

Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Richard Gans.

(Mit Tafel III.)

Nachdem die seitliche Abbeugung des Lichtes durch Gasmolekeln sichergestellt war[1]), begann ich, das Tyndallphänomen in wässerigen Lösungen zu suchen, und zwar wählte ich als zu lösende Substanz Rohrzucker wegen seines hohen Molekulargewichts.

Trotzdem die Zuckermolekeln wesentlich größer sind als die der Gase, somit die Lichtzerstreuung, die der 6. Potenz des Molekulardurchmessers proportional ist, also viel größer zu erwarten ist und deshalb leichter zu beobachten sein sollte als bei Gasen, sind die bisherigen Ergebnisse anderer Forscher doch widersprechend[1]). Le Blanc z. B. verneint auf Grund von Versuchen, die Wolski angestellt hat, die Existenz des Tyndallphänomens in Flüssigkeiten.

Die Gründe der vielfachen Divergenzen sind zweierlei Natur. Bei positivem Befund besteht das Bedenken, ob jegliche Fremdkörper, wie Staubteilchen und dgl., vermieden worden sind, was ungleich schwieriger ist als bei Gasen; bei negativem Befund ist es fraglich, ob die optische Beobachtungsmethode ausreichend war.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

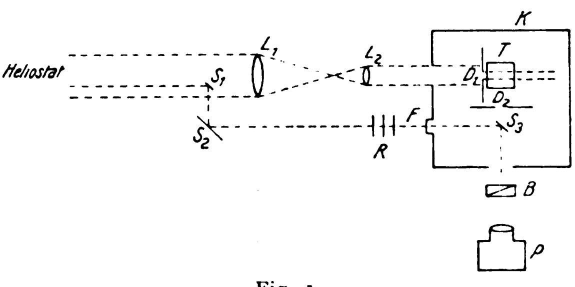


Fig. 1.

Mittels eines Handheliostaten wurde Sonnenlicht durch die Linse L_1 konzentriert und durch L_2 wieder parallel gemacht. Das Strahlenbündel durchlief dann den Trog T, der die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt und im Innern eines geschwärzten Holzkastens K sich befand. Das seitlich abgebeugte Licht wurde mittels des photographischen Apparats P photographiert. D_1 und D_2 sind zwei Blenden, durch die falsches Licht vermieden wurde.

Da es erwünscht war, die Helligkeit des einfallenden Lichts beurteilen zu können, wurde das in der Kastenwand befindliche Papierfenster F mittels der kleinen Spiegel S_1 und S_2 beleuchtet und mit Hilfe des Spiegels S_3 auf der photographischen Platte oberhalb des vom Trog kommenden Tyndall-Lichtfleckes abgebildet. Dieses Vergleichslicht wurde durch die schwarzen Gläser R so geschwächt, daß seine Intensität nicht allzuviel größer war als die des Tyndallkegels.

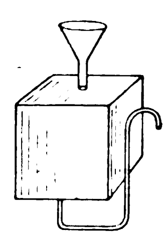


Fig. 2.

1) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **94**, 453, 1918; **95**, 155, 1918; R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **65**, 97, 1921.

1) Siehe M. Le Blanc, Ber. d. sächs. Ak. d. Wiss. **72**, 24, 1920; P. Wolski, Kolloidchemische Beihefte **13**, 137, 1920.

Selbstverständlich war der größte Wert auf sorgfältige Ultrafiltration zu legen, um Staubteilchen in der Flüssigkeit zu vermeiden.

Nach vielfachen Vorversuchen fand ich das Verfahren von Le Blanc und Wolski am geeignetsten. Der Trog wurde oben mit einem Trichter, unten mit einem S-förmigen Rohr versehen; im Trichter befand sich ein mit Kollodium imprägniertes Faltenfilter aus Seide. Das Ganze stand unter einer Glasglocke, in der durch Watte filtrierte völlig staubfreie Luft war. Die Flüssigkeit konnte mittels eines oben an der Glocke befindlichen mit Hahn versehenen Reservoirs in den Trichter nachgegossen werden, ohne daß die Glocke fortgenommen zu werden brauchte. Indem die auf diese Weise ultrafiltrierte Flüssigkeit lange Zeit durch den Trog floß, erhielt man z. B. so reines Wasser, daß bei Beleuchtung mit starkem Bogenlicht kein seitlich abgebeugtes Licht zu sehen war.

Fig. 3 ist die Photographie des Tyndalleffekts einer 18 proz. Rohrzuckerlösung, Fig. 4 die von reinem Wasser. Beiden Flüssigkeiten hatte ich 0,5 Proz. Karbolsäure zugesetzt, um die Bildung von Mikrobenkulturen auszuschließen. Das obere Feld ist das Vergleichslicht, das untere der Tyndalleffekt. Man sieht deutlich, daß die Zuckerlösung sehr viel mehr Licht seitlich abgebeugt hat als das Wasser. Das würde noch klarer in die Augen treten, wenn nicht der Trog kurz vor Aufnahme der Photographie Fig. 4 undicht geworden wäre. Dadurch kam die Wasseroberfläche in ihrer Höhe den Diaphragmen D_1 und D_2 sehr nahe und erzeugte an den Rändern die auf dem Bilde sichtbaren störenden Reflexe.

Um die Teilchenform zu bestimmen, blendete ich das Vergleichslicht ab und schaltete zwischen Trog und Objektiv des photographischen Apparats das achromatisierte doppelbrechende Prisma B ein. Dann erhielt ich bei der Zuckerlösung die beiden Bilder der Fig. 5, bei Wasser Fig. 6. Die unteren Felder sind durch das vertikal schwingende linear polarisierte Licht erzeugt, die oberen durch den horizontal schwingenden Anteil des depolarisierten (natürlichen) Lichts. Hätten die abbeugenden Teilchen genau Kugelsymmetrie, so wäre gar kein depolarisiertes Licht vorhanden. Die Wirklichkeit kommt diesem Zustand recht nahe. (Beim Wasser habe ich das obere Feld auf der Photographie umrahmt, weil es sich auf der Kopie von der Umgebung nicht abhebt.)

Die Versuche sollen mit besseren Mitteln fortgesetzt werden. Erstens wird ein Zoelostat und bessere Optik benutzt werden, deren Lichtstärke gestatten wird, die Erscheinung in schmalen Spektralbereichen zu studieren, zweitens sollen die Beobachtungen auf verschiedene Stoffe ausgedehnt werden, drittens sollen die Platten mit einem Hartmannschen Mikrophotometer, das ich mir für diesen Zweck gebaut habe, ausgemessen werden.

Dabei wird sich vielleicht zeigen, ob das ganz schwache vom Wasser ausgestrahlte Tyndall-Licht doch noch von Spuren fremder Substanzen herrührt oder für reines Wasser charakteristisch ist, indem es den Wassermolekeln oder vielleicht Komplexbildungen der Molekeln seinen Ursprung verdankt.

La Plata, 10. August 1922, Instituto de Fisica.

(Eingegangen 21. September 1922.)

Über die Gesetzmäßigkeit der Achsenrotation der Planeten.

(Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von H. Kaul[1])).

Von Alfred Klose.

1. Die von Herrn Kaul aufgestellte Formel für die Zahl R der Achsenrotationen (bezogen auf $R = 1$ für die Erde) kann auch wie folgt geschrieben werden

$$R^2 = (1 + r \cdot \alpha \cdot K)^3,$$

wo

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1}{a\,r}\right)^2$$

und

$$K = 0{,}065 + 0{,}0006\,a^{2}$$

oder entwickelt,

$$R^2 = 1 + r\alpha K_1 + r^2\alpha^2 K_2 + r^3\alpha^3 K_3.$$

Dieser Ansatz, der als Reihe nach Potenzen des Planetenradius r gedeutet werden kann, ist durchaus plausibel. Da aber vier Größen α, K_1, K_2 und K_3 unbekannt sind, während nur drei Gleichungen (für Mars, Jupiter und Saturn) zur Berechnung herangezogen werden können (wie es auch tatsächlich geschieht), so haben wir ein unterbestimmtes Gleichungssystem vor uns. Wir haben es also bei der Kaulschen Formel nicht einmal mit einer Interpolationsformel zu tun, zu deren Ableitung stets ein überbestimmtes Gleichungssystem erforderlich ist. Da r für Mars nahezu 0,5 ist, so kann ich die willkürliche Funktion α so wählen, daß K_2 und K_3 wesentlich nur von Jupiter und Saturn bestimmt werden. Dies ist z. B. bei

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1}{a\,r}\right)^2$$

1) H. Kaul, diese Zeitschr. 23, 184, 1922.



Fig. 3.



Fig. 4.

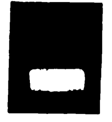


Fig. 5.

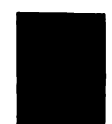


Fig. 6.

erfüllt, doch kann man leicht beliebig viele Formen von α angeben, die sämtlich mechanisch wirksame Größen enthalten und dieselbe geforderte Eigenschaft aufweisen. Es wird für Jupiter $1-\alpha=0{,}0004$, für Saturn $1-\alpha=0{,}0002$, also relativ klein. K_1 bestimmt sich aus der Gleichung für Mars

$$R_M^2 = 1 + r\alpha K_1.$$

Die Gleichungen für Jupiter und Saturn haben dann die Form

$$R_J^2 = 1 + rK_1 + r^2K_2 + r^3K_3.$$

Wenn man nun noch die Forderung stellt, eine mathematisch schöne Form zu finden, so kann man durch Entwicklung von K in eine Potenzreihe nach irgendeiner Größe (z. B. nach $a^{3/2}$) dies in beliebig vielen Variationen erreichen.

2. Daß man bei diesen Formeln auch andere Kombinationen mechanisch wirksamer Größen wählen kann, zeigt eine Untersuchung von H. Nies[1]), der (übrigens schon vor 9 Jahren) eine Formel aufgestellt hat, der ich die folgende Gestalt geben will:

$$R = C\frac{r\,\mathrm{tg}^2\,\delta}{a^2 d^4},$$

wo δ die Neigung der Rotationsachse gegen die Achse der Bahnebene, d die Dichte des Planeten bedeutet und wo C eine Größe ist, die im allgemeinen denselben konstanten Wert annimmt (wie oben die Funktion α), die aber bei Saturn von der Ausdehnung des Ringsystems abhängt. Die Übereinstimmung ist natürlich ebenso befriedigend wie bei der ersten Formel.

Wir sehen hieraus, daß extrapolatorische Schlüsse zunächst völlig in der Luft hängen und daß es z. B. keinen Sinn hat, irgendwelche Grenzflächen zu diskutieren, wie es z. B. neuerdings H. Troeger-Wohlau[2]) versucht. Wir sehen aber auch weiter, daß empirische Formeln, die unter Bedingungen aufgestellt werden analog den obigen, mit außerordentlich geringer Wahrscheinlichkeit einen physikalischen Inhalt repräsentieren.

Greifswald, Astronomisches Institut der Universität.

1) H. Nies, Astr. Nachr. **195**, 7, 1913.

2) H. Troeger-Wohlau, diese Zeitschr. **23**, 362, 1922.

H. Kaul, Mitteilung an die Redaktion.

Zu vorstehenden mathematischen Betrachtungen des Herrn Dr. Klose sei bemerkt, daß mit meinem qu. Aufsatz nicht eine Zahlenspielerei, sondern eine vorläufige Mitteilung über meine damals noch im empirischen Stadium befindliche Untersuchung veröffentlicht werden sollte, bei der ich einen ganz bestimmten, durch die von mir angedeuteten physikalischen Erwägungen genau vorgezeichneten Weg verfolgte.

Daß der von mir eingeschlagene Weg richtig war, zeigt meine neue Veröffentlichung in Nr. 5199 der „Astronomischen Nachrichten" Kiel vom 2. Dezember 1922.

Weitere Mitteilungen behalte ich mir vor.

(Eingegangen 8. Dezember 1922.)

Messung der Kapazität dünndrähtiger Spulen von hoher Windungszahl und die Abhängigkeit des Faktors der Thomsonschen Gleichung von der Größe der Zusatzkapazität.

Von Erich Marx und August Karolus.

Will man die Kapazität einer Spule von sehr großem Widerstand und sehr großer Selbstinduktion, die aus vielen tausend Windungen sehr dünnen Drahtes mit dünnster Umspinnung besteht, messen, so sind die üblichen Meßverfahren, wie Brückenanordnung oder alternative Auf- und Entladung durch ein Galvanometer aus leicht ersichtlichen Gründen nicht anwendbar. Aber auch die Bestimmung der Kapazität aus der Eigenschwingung ist bei derartig beschaffenen Spulen nur mit besonderen Vorsichtsmaßnahmen gegenüber Spulen mit starker Isolation zulässig. Ohne diese tritt leicht Durchschlagen der Isolation ein.

Neben dieser technischen tritt aber auch eine physikalische Komplikation dadurch auf, daß die Resonanzverfahren auf der Gültigkeit der Thomsonschen Formel

$$\tau = 2\pi\sqrt{LC}$$

beruhen, diese Formel aber nicht für die kontinuierlich verteilte Spulenkapazität gültig ist, sondern zur Voraussetzung hat, daß die Kapazität diskret verteilt gegeben ist. Beim Einzeldraht wird der Faktor der Schwingungsgleichung 4 anstatt 2π; für Spulen, wie sie hier in Betracht kommen, ist er theoretisch nicht angebbar. Das folgende Verfahren wird beiden Komplikationen gerecht.

§ 1. Die Meßmethode.

Für die Kapazität der Spule wird die Thomsonsche Formel angenähert gültig bleiben, wenn an den Enden der Spule ein Kondensator liegt, der so große Kapazität C hat, daß die der Spule γ beträchtlich kleiner ist. In diesem Falle wird die Spulenkapazität als Parallelschaltung zur Endkapazität betrachtet werden können, und bei genauer Kenntnis der Selbstinduktion L und der Zuschaltung C wird man aus

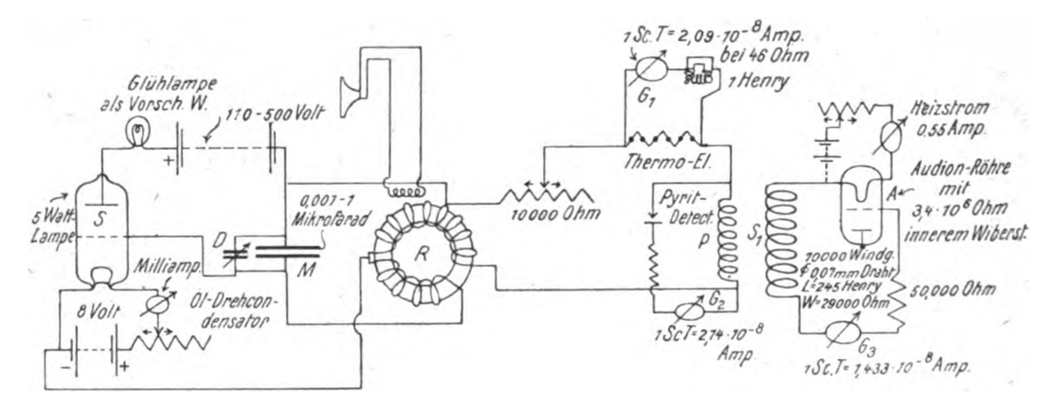


Fig. 1.

$$\tau = 2\pi \sqrt{L(C + y)}$$

die unbekannte y berechnen können, wenn man die Periode τ genau zu messen in der Lage ist. Ist y hieraus bestimmt und ermittelt man nunmehr durch Messung der Perioden bei immer kleiner werdender Zusatzkapazität C_i die immer stärker zunehmende Abweichung vom Faktor 2π, so läßt sich die Berechtigung, daß die Anfangszusatzkapazität hinreichend groß gewählt war, aus dem Verlauf des Faktors selbst entnehmen. Es wird dann $\tau = a\sqrt{L(C_i + y)}$, wobei a sich um so kleiner gegen 2π erweisen wird, je kleiner die Zusatzkapazität gegen y wird.

Es ist selbstverständlich, daß die Kapazität der Anordnung, welche zum Zwecke der Messung an die Enden der Spule gelegt ist, nicht gegen die der Spule in Betracht kommen darf.

§ 2. Das Prinzip der Anordnung.

Das Prinzip der Anordnung ist das folgende:

I. Es wird eine Primärspule so lose mit der zu messenden Spule gekoppelt, daß eine wesentliche Beeinflussung der Eigenschwingungsdauer der letzteren durch die Koppelung nicht stattfindet. Dies wird dadurch festgestellt, daß der Austausch der Spule durch eine mit 10mal größerem Radius, die für die Eigenschwingung der Spule erhaltenen Werte nicht verändert.

II. Bei Änderung der Frequenz des Meßstromes wird die Spannung an der Primärspule konstant gehalten. Das Maximum der Spannung an der Sekundärspule wird unter dieser Bedingung für die Änderung der Frequenz des Meßstromes aufgesucht.

III. Die Messung wird für verschiedene Zusatzkapazitäten, von beträchtlicher Größe gegen die der Spule beginnend, bis zur Zusatzkapazität 0 herunter durchgeführt.

IV. Die Spannungsmessung an der Primär- und an der Sekundärspule erfolgt mit Hilfe von hochohmigen Ventil-Voltmeteranordnungen unter Verwendung hochempfindlicher Spiegelgalvanometer. Die Frequenzmessung geschieht akustisch. Die Messung der Selbstinduktion durch die des Spannungsabfalls bei bekannter Frequenz.

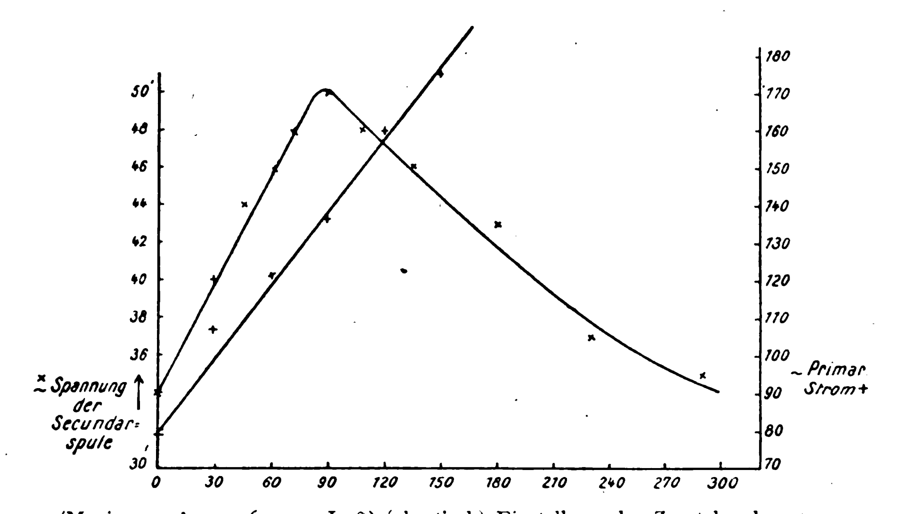
§ 3. Die experimentelle Anordnung.

Das Schema der Anordnung ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Die Frequenz des ungedämpften Schwingungskreises wird durch geeichte Luftresonatoren bestimmt. Die Schwingungsröhre S ist eine 5 Wattröhre von Telefunken. Unter der Voraussetzung, daß der Heizstrom auf Bruchteile eines Milliamp. konstant gehalten wird, und nur dann, hängt die Frequenz des Kreises bei konstanter Selbstinduktion lediglich von der Kapazität des Schwingungskreises ab. Sie wurde durch einen Drehkondensator D, der einem Präzisionskondensator M parallel geschaltet war, variiert.

Daß eine sehr geringe Änderung des Heizstromes des Schwingungsrohres eine sehr große Änderung der Schwingungsdauer des Kreises zur Folge hat, beruht unter anderm auf der Änderung der Röhrenkapazität mit dem Heizstrom.

Über den Übertrager R wird dann der Meßstrom zur Primärspule geleitet. Die Strommessung im Primärkreise erfolgt relativ, durch Thermoelemente. Sie bestehen aus sechs hintereinander geschalteten Eisen—Konstantan-Lötstellen, welche über eine Drosselspule mit einem Galvanometer G_1 verbunden sind. Die Apparatkonstanten sind in der Fig. 1 beigeschrieben.

Zur Spannungsmessung der Primärspule dient eine Detektoranordnung oder ein Röhrenvoltmeter. Der Strom wird hier nur in einer Richtung durchgelassen. Die Messung erfolgt am Spiegelgalvanometer G_2. Die Selbstinduktion der Spule S_1 wurde aus dem relativen Spannungsabfall bei Hintereinanderschaltung mit selbstinduktionsfreiem Widerstand und konstanter Frequenz einer Wechselstrom-



(Maximum: $\lambda_m = 269$ mm Luft) (akustisch) Einstellung des Zusatzkondensators. ⟶

Abhängigkeit der Spannung der Sekundärspule von der Stellung des Zusatzkondensators.

Fig. 2.

maschine, zu 245 Henry, bestimmt. Die Spule besteht aus 70000 Windungen eines 0,07 mm dicken Drahtes und einem unterteilten Eisenkern von 8 mm Durchmesser. Die Isolation ist dünnste Seidenumspinnung. Sie war außerdem in siedendem Paraffin unter der Luftpumpe durchisoliert. Die Spule diente als Transformator in dem Alkaliverstärker des einen von uns[1]). Die Kapazität mußte zum Zwecke der theoretischen Behandlung bestimmt werden[2]).

§ 4. Die Messungen.

Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz ist die Aufnahme der ganzen Resonanzkurve natürlich nicht erforderlich. Es wurde aber, um ein Urteil über die Resonanzschärfe zu gewinnen, verschiedentlich die ganze Kurve aufgenommen. Die Tabelle I zeigt den Verlauf der Spannung an der Spule in Abhängigkeit von der Einstellung des Zusatzkondensators D, der als Feinregulierung der Kapazität M parallel geschaltet ist.

Die akustische Messung erfolgt am besten so, daß man den Luftresonator fest einstellt, und das Tonmaximum durch Einengung zwischen zwei Einstellungen des Zusatzkondensators bestimmt. Die Einengungsgrenzen sind etwa 30 bis 40°. Bei mehrfacher Einstellung erhält man aber innerhalb 2—3° die gleiche Einstellung. Die Frequenz wird aus

$$n = \frac{331\sqrt{1 + 0{,}004\,t}\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{sec}}}{\lambda_{(\mathrm{m})}}$$

berechnet. Die Zahl der ganzen Schwingungen des elektrischen Kreises ist dann $n/2$, da hier bei akustischer Messung λ_m einer Halbwelle entspricht.

Tabelle I.

Abhängigkeit des Spannungsanzeigers von der Einstellung des Zusatzkondensators.

Zusatz-Kondensator Stellung	Primärstrom	Sekundäre Spannung	Primärspulen-Spannung
0°	78''	34'	konstant
30	97	40	
45		44	
60	121		
63		46	
72		48	
90	136	50	
108		48	
120	160		
135		46	
150	175		
190		43	
230		37	
280		35	

Bei dieser Messung war ein Plattenkondensator von 73 cm Kapazität der Spule zugeschaltet. Die Fig. 2 zeigt den Verlauf. Das Spannungsmaximum der Sekundärspule liegt bei der Einstellung 90° des Zusatzkondensators. Die akustische Messung ergab als Wellenlänge des Tones

$$\lambda = 269 \text{ mm}.$$

Die Frequenz des elektrischen Systems betrug danach 344/0,538 ganze Schwingungen/sec.

Die Zuschaltung von 0,001 M.F. = 900 cm zu der Spule von 245 Henry ergab nun die

1) E. Marx, Ann. d. Phys. (im Erscheinen).
2) E. Marx, Ann. d. Phys. 67, 78, 1922.

Tonwelle $\lambda = 579{,}2$ mm. Hiernach berechnet sich, entsprechend § 1 und 2, die Spulenkapazität

$$y = \frac{1}{245}\left(\frac{1{,}584}{2\pi \cdot 344}\right)^2 - 100 \cdot 10^{-11}$$
$$= 17{,}2 \cdot 10^{-11} \text{ F.}$$

Die Spulenkapazität y wird also aus der Zuschaltung von $^1/_{1000}$ M.F. berechnet, unter der Voraussetzung, daß in der Thomsonschen Formel

$$\tau = a\sqrt{L(C+y)}$$

$a = 2\pi$ angenommen werden kann, indem durch diese Zuschaltung der Kapazität von 900 cm, die Voraussetzung diskreter Ladungsverteilung im wesentlichen erfüllt ist. Die Berechtigung dieser Voraussetzung wird wesentlich dadurch gesichert, daß auch noch für die Kapazität, für die obige Resonanzkurve aufgenommen ist, nämlich für $C = 73$ cm $= 8{,}11 \cdot 10^{-11}$ F. der Faktor a sich gleich 2π ergibt, und erst bei weiterer Abnahme der Zusatzkapazität, wie die folgende Tabelle zeigt, sich verkleinert.

In der Tabelle sind in der ersten Spalte die der Spule zugeschalteten Kapazitäten mit C bezeichnet. y ist die Spulenkapazität. In der zweiten Spalte ist die akustisch gemessene Wellenlänge, in der dritten ist der Faktor $a = \frac{1}{n\sqrt{LC}}$ unter der Annahme berechnet, daß der Wert von y, der soeben angegeben ist, genau richtig ist.

Es ist ersichtlich, daß bereits eine diskret verteilte Kapazität von nur der Hälfte der kontinuierlich verteilten genügt, um diskrete Ladungsverteilung im Sinne der Thomsonschen Formel zu erwirken.

Tabelle II.

Abhängigkeit des Faktors der Thomsonschen Gleichung von der Zuschaltung diskret verteilter Kapazität.

Spule $+ C$	λ in Luft	$a = \frac{2\lambda}{344\sqrt{L(C+y)}}$
$C = 73$ cm $(C+y) = 25{,}31 \cdot 10^{-11}$ F.	269 mm	6,28
$C = 52{,}3$ cm $(C+y) = 23{,}03 \cdot 10^{-11}$ F.	251 „	6,15
$C = 33{,}9$ cm $(C+y) = 20{,}97 \cdot 10^{-11}$ F.	234 „	6,0
$C = 0$ $(C+y) = 17{,}2 \cdot 10^{-11}$ F.	208 „	5,89

Zusammenfassung: Die angegebene Anordnung dient zur Messung der Kapazität dünndrähtiger Spulen hoher Windungszahl in vielen Lagen mit dünnster, gegen Spannungen empfindlicher Isolation. Aus den gelegentlich der Benutzung der Anordnung angestellten Experimenten geht hervor, daß eine Zuschaltung von diskreter Kapazität, die nur halb so groß sein braucht, wie die kontinuierlich verteilte, bewirkt, daß der Faktor der Thomsonschen Gleichung nämlich 2π, der theoretisch unter der Annahme alleiniger diskreter Kapazitätsverteilung erhalten ist, bestehen bleibt und erst bei weiterer Verkleinerung der diskreten Zusatzkapazität abnimmt.

Leipzig, Abt. f. Radiophysik d. Phys. Inst., Dezember 1922.

(Eingegangen 8. Januar 1923.)

Demonstrationsversuch über die magnetische und elektrische Ablenkung von Kathodenstrahlen.

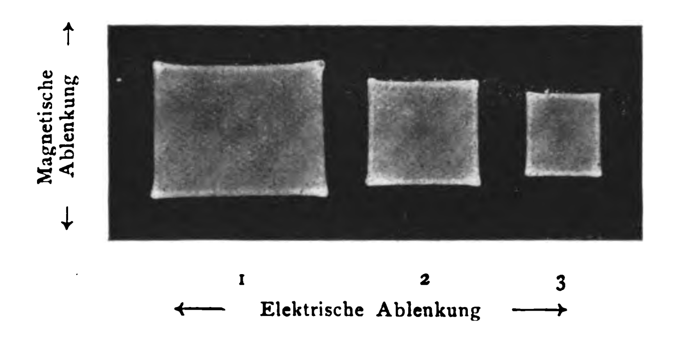
Von E. Mauz.

(Mit Tafel IV.)

Auf Anregung von Herrn Prof. J. Zenneck habe ich den folgenden Demonstrationsversuch ausgearbeitet, der illustrieren soll, wie die elektrische und magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen von ihrer Geschwindigkeit abhängt und welche praktischen Folgerungen sich daraus für die Braunsche Röhre ergeben. Bezeichnet bei einer Braunschen Röhre l die Länge des wirksamen magnetischen und l' diejenige eines elektrischen Feldes von der Stärke $\mathfrak{H}$ bzw. $\mathfrak{E}$, welche über diese Länge als homogen betrachtet werden, d bzw. d' den Abstand des Leuchtschirmes von dem Ende des jeweiligen Feldbereiches, e/m das Verhältnis von Ladung zur Masse eines Kathodenstrahlteilchens von der Geschwindigkeit v, so ergeben sich bekanntlich für die Ablenkungen h bzw. h' des Flecks auf dem Schirm die Beziehungen:

$$h = \frac{1}{v}\,\mathfrak{H}\,\frac{e}{m}\,l\left(d + \frac{l}{2}\right);$$
$$h' = \frac{1}{v^2}\,\mathfrak{E}\,\frac{e}{m}\,l'\left(d' + \frac{l'}{2}\right).$$

Die Empfindlichkeit der Braunschen Röhre ist demnach bei magnetischer Ablenkung umgekehrt proportional der Geschwindigkeit selbst, bei elektrischen Feldern umgekehrt proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Steigert man also zur Erzielung der höchsten Helligkeit der Figuren auf dem Schirm durch Erhöhung des Vakuums die Spannung an der Röhre und damit die Geschwindigkeit ihrer Kathodenstrahlen, so verringert sich nicht



E. Mauz, Demonstrationsversuch über die magnetische und elektrische Ablenkung von Kathodenstrahlen.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

nur die Empfindlichkeit der Röhre überhaupt, sondern es geht die Empfindlichkeit der elektrischen Ablenkung in viel stärkerem Maße zurück als die der magnetischen.

Dieses Verhalten erläutert folgender Versuch: Auf das Kathodenstrahlbündel einer Braunschen Röhre läßt man ein magnetisches Wechselfeld von mittlerer Frequenz, welches man etwa durch den Strom einer 50- oder 500-Periodenmaschine erzeugt, und gleichzeitig ein elektrisches Wechselfeld von hoher Frequenz, zu dessen Herstellung man sich am besten eines Elektronenröhren-Generators bedient, in der Weise einwirken, daß die Ablenkung durch das magnetische Feld in vertikaler, die Ablenkung durch das elektrische Feld in horizontaler Richtung erfolgt. Unter der gleichzeitigen Einwirkung beider Wechselfelder schraffiert gewissermaßen der Fleck der Braunschen Röhre eine Rechteckfläche, deren Berandung infolge der geringen Geschwindigkeit des Flecks an den Umkehrpunkten besonders hell hervortritt[1]).

Läßt man dieselben Scheitelwerte der Feldstärken bei verschiedenem Vakuum einwirken, so erhält man Rechtecke von verschiedener Form. So geben z. B. die Bilder 1, 2, 3 (Fig. 1) die photographischen Aufnahmen von drei solchen Rechtecken wieder, und zwar in der Reihenfolge für zunehmendes Vakuum. Man erkennt zunächst, wie die Rechtecke mit Verringerung des Druckes im ganzen immer kleiner werden, d. h. die Empfindlichkeit der Braunschen Röhre nimmt dabei ab. Man sieht ferner, wie das Verhältnis der Rechteckseiten sich ändert: das erste Rechteck ist mehr breit als hoch, das mittlere nahezu quadratisch, das letzte mehr hoch als breit.

Eine Ausmessung der Aufnahmen ergab folgende Werte für die Seitenlängen:

Rechteck No.	1	2	3
Höhe a (magn. Ablenkung)	23,0	18,5	15,0 mm
Breite b (elektr. Ablenkung)	30,0	19,5	13,0 mm

Nach den oben angeführten Bedingungen muß sich verhalten einerseits

$$v_1 : v_2 : v_3 = \frac{1}{a_1} : \frac{1}{a_2} : \frac{1}{a_3} = 1{,}00 : 1{,}24 : 1{,}53,$$

andererseits

$$v_1 : v_2 : v_3 = \frac{1}{\sqrt{b_1}} : \frac{1}{\sqrt{b_2}} : \frac{1}{\sqrt{b_3}} = 1{,}00 : 1{,}24 : 1{,}52.$$

Es stimmen also die aus der magnetischen Ablenkung abgeleiteten Geschwindigkeitsverhältnisse innerhalb der Genauigkeitsgrenze auch quantitativ gut mit den aus der elektrischen Ablenkung erhaltenen überein.

Bei einigermaßen guter Röhre lassen sich die Figuren leicht projizieren. Einige Umdrehungen an einer angeschlossenen rotierenden Gaedepumpe geben die nötige Änderung des Vakuums und damit die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.

1) Über eine derartige Anordnung siehe z. B. E. Mauz u. J. Zenneck, Jahrbuch d. drahtl. Telegr. u. Teleph. **19**, 256, 1922.

(Eingegangen 3. Januar 1923.)

Nachtrag zu den Vorträgen und Diskussionen des deutschen Physikertages in Leipzig vom 17.—24. September 1922. (Erscheint infolge verloren gegangener Korrektur verspätet.)

Diskussion zu dem Vortrage Stern-Rostock: Über den experimentellen Nachweis der räumlichen Quantelung im elektrischen Feld (diese Zeitschr. **23**, 481, 1922).

Ladenburg-Breslau: Die außerordentlich wichtigen Überlegungen von Herrn Stern geben unter anderm zum erstenmal eine brauchbare Erklärung der starken Verbreiterung wasserstoffähnlicher Linien durch „Zusammenstöße". Daß die Debye-Holtsmarksche Theorie jedenfalls zur Deutung der Verbreiterung der D-Linien nicht ausreicht, ist wohl durch die Auffindung des minimalen quadratischen (unsymmetrischen) Starkeffekts an den D-Linien in Absorption erwiesen[1]). Daher bedeutet die neue Erklärung einen großen Fortschritt, wonach die Inhomogenität der Felder der umgebenden Atome die Ursache der Verbreiterung sein soll. Allerdings ergeben die Beobachtungen stark unsymmetrisch verbreiterte Linien. Ich möchte deshalb fragen, ob diese Unsymmetrie auch durch die neue Theorie erklärt werden kann.

Stern-Rostock: Die Unsymmetrie könnte außer vom quadratischen Effekt auch vom inhomogenen Starkeffekt herrühren, den die durch das leuchtende Atom polarisierten Moleküle erzeugen.

1) R. Ladenburg, diese Zeitschr. **22**, 549, 1921.

(Eingegangen 6. Februar 1923.)

BESPRECHUNGEN.

R. v. Mises, Fluglehre. Vorträge über Theorie und Berechnung der Flugzeuge in elementarer Darstellung. gr. 8°. VII u. 210 S., m. 113 Abbildungen. 2., durchgesehene Auflage. Berlin, Julius Springer. 1922. M. 75.—.

Das vorliegende Werkchen erhielt bereits in seiner 1. Auflage in dieser Zeitschrift eine ausführliche Besprechung (**20**, 527, 1919). Daß es trotz der Beschränkung, die deutscher Luftfahrt zur Zeit auferlegt ist, jetzt in zweiter Auflage erscheint, ist ein Beweis seiner Zweckmäßigkeit und Güte. Der Aufbau des Buches ist beibehalten, jedoch ist an zahlreichen Stellen die gewissenhafte Durchsicht festzustellen. Neuerungen ist Rechnung getragen. Zu erwähnen ist hier der Ersatz älterer Eiffelscher Diagramme von Flügelprofilen durch Diagramme neuerer Göttinger Profile, eine Kennzeichnung des Lachmann-Handley-Page-Flügels und eine erweiterte Darstellung der verschiedenen „Höhenmotoren". Vermissen wird mancher in diesen Tagen eine Erwähnung des Segelfluges. Vielleicht bringt uns die nächste Auflage hier eine gleich ansprechende Darstellung, wie sie die sonstigen Seiten des Flugwesens in dem Büchlein gefunden haben. Schiller.

A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. 5. Bd. Die wichtigsten Lehren der höheren Elastizitätstheorie. 8°. XII u. 372 S., m. 44 Abbildungen. 4. Auflage. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1922. M. 150.—, geb. M. 170.—; 6. Bd: Die wichtigsten Lehren der höheren Dynamik. 8°. XII u. 456 S. m. 33 Abbildungen. 4. Auflage. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1921. M. 72.—, geb. M. 84.—.

Eine besondere Empfehlung dieses wohl am weitesten verbreiteten Lehrbuches der Mechanik dürfte sich erübrigen. Nachdem die erste Auflage des 5. und 6. Bandes schon bald nach dem Kriege vergriffen war, wurden zunächst aus Zeitmangel je zwei anastatische Auflagen herausgegeben. Die nunmehr vorliegende 4. Auflage der beiden Bände bietet aber eine Neubearbeitung des Stoffes. Im 5. Bande sind insbesondere einige Paragraphen über Torsionsprobleme neu hinzugekommen. Im wesentlichen weicht aber die neue Auflage in Inhalt und Form nicht erheblich von der bewährten 1. Auflage ab. A. Betz.

Hermann Naatz und Ernst W. Blochmann, Das zeichnerische Integrieren mit dem Integranten. gr. 8°. VII u. 61 S. m. 46 Abbildungen. München u. Berlin, R. Oldenbourg. 1921. Kart. M. 12.—.

Der Integrant ist ein einfaches, leicht zu handhabendes Instrument, das zur graphischen Integration nach dem Sehnenverfahren dient. Seine Benutzung bedeutet gegenüber der rein graphischen Methode eine merkliche Zeitersparnis, die überall dort ins Gewicht fällt, wo wiederholt zu einer gegebenen Kurve die Integralkurve zu zeichnen ist. Gegenüber den kostspieligen Integraphen hat das kleine Instrument den Vorzug, daß die Integralkurve an jede beliebige Stelle des Zeichenblatts gelegt werden kann, und ihr Maßstab innerhalb weiter Grenzen willkürlich ist. Der Fehler einer mit dem Instrument ausgeführten Integration läßt sich nach Angabe der Verfasser leicht unter 1 Proz. halten.

Das Büchlein enthält außer einer leicht verständlichen Beschreibung des Instruments und seiner Handhabung noch eine große Zahl von Beispielen für die Anwendung der graphischen Integration. Aus der Fülle der Aufgaben sei nur erwähnt: Die Bestimmung von Flächeninhalten, statischen und Trägheitsmomenten, der elastischen Linie eines Trägers und die Berechnung der Stabilität eines Schiffes. Aufgaben, deren graphische Lösung auch ohne Gebrauch des Integranten von Interesse ist. König.

Berichtigung.

In der Bemerkung des Herrn L. Prandtl zu dem Aufsatz des Herrn W. Heisenberg, diese Zeitschr. **23**, 363—366, 1922 sind, da dem Autor keine Korrekturen zugegangen waren, zwei sinnstörende Druckfehler stehen geblieben.

Seite 366, Zeile 5 v. u. muß statt volumkonstanter Druck gelesen werden: nahezu konstanter Druck.

Seite 366, Zeile 10 v. u. muß Formierung anstatt Formulierung gelesen werden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der wissenschaftliche Hilfsarbeiter bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg Dr. Viktor Engelhardt zum Regierungsrat, der a. o. Professor an der Universität Freiburg i. B. Dr. Walter Friedrich zum ord. Professor für Strahlenforschung an der Universität Berlin.

Verliehen: Dem ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Erlangen Dr. Max Busch und dem ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule München Dr. Gustav Schultz der Titel Geheimrat.

Gestorben: Der ord. Professor der Astronomie an der Universität Leiden Dr. Henricus Gerardus van de Sande Bakhuyzen, der frühere Direktor der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Geheimrat Professor Dr. K. F. Bessel-Hagen, der ord. Professor der analytischen Chemie an der Queens University in Kingston Canada Dr. John Waddell, der a. o. Professor der Physik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Friedrich Neesen, der Professor der Physik an der Universität Kiew Dr. J. Kossonogoff, der Professor der Mechanik an der Technischen Hochschule Moskau Dr. E. A. Bolotow, die Professoren der Mathematik an der Universität Moskau Dr. B. K. Mlodziewski und Dr. A. K. Wlassoff, der frühere ord. Professor der Physik an der Universität München Geheimer Rat Dr. Wilhelm Röntgen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 4. 15. Februar 1923. 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 6 am 5. März 1923.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zetafunktionen und elektrostatische Gitterpotentiale.
I. Allgemeine Kraftfunktion.

Von Otto Emersleben.

Nachdem Herr Madelung[1]) als erster die Aufbauarbeit[2]) des Steinsalzgitters berechnet hatte, gab Herr Ewald[3]) einen Weg an, der mittels gut konvergenter Reihen bei allen Gittern zum Ziel führt. Herr Born[4]) zeigte, daß bei würfelförmiger Ionenanordnung die Berechnung der Aufbauarbeit auf eine endliche Anzahl von Multiplikationen und Additionen zurückgeführt ist, sobald eine Funktion dreier Veränderlicher, das **Grundpotential** (im folgenden „Bornsches Grundpotential") in gewissen Punkten bekannt ist.

Auf eine mündliche Bemerkung von Herrn Born hin, daß es erwünscht sei, die Ausdehnung seiner Überlegungen auf schiefwinklige Gitter zu versuchen, führe ich diese Aufgabe auf die Kenntnis einer neuen Funktion dreier Veränderlicher, des allgemeinen Grundpotentials, zurück.

Mit Hilfe der Lauediagramme ist es uns zwar möglich, die Lage der Bausteine eines Kristalls anzugeben, jedoch herrscht über die Kräfte, die diesen Bau halten, noch keine völlige Klarheit.

Während die bisher genannten Arbeiten nur eine Coulombsche Kraftfunktion berücksichtigen, beschränkten sich jene Forscher, die ein andres Kraftgesetz zuließen, zumeist auf Untersuchung des Einflusses benachbarter Bausteine aufeinander. Bei dem von mir eingeschlagenen Weg erfordert es keine Mehrarbeit, wenn ich die Überlegungen für ein allgemeineres Kraftgesetz anstelle. Als Grundpotential treten hier Funktionen auf, die Herr Epstein[1]) als Verallgemeinerung der Riemannschen Zetafunktion untersucht hat. Auf diese soll in der vorliegenden Arbeit, die meiner Dissertation[2]) entnommen ist, die Energie einer auf Zentralkräften beruhenden gitterförmigen periodischen Ladungsverteilung zurückgeführt werden. In einem II. Teil sollen die Werte des Bornschen Grundpotentials, das als Sonderfall in den folgenden Betrachtungen enthalten ist, mitgeteilt und angewandt werden.

§ 1. Darstellung der Aufbauarbeit eines Kristalls durch Zetafunktionen.

1. Es seien für $j = 1, 2, 3$ $\mathfrak{a}_j$ drei linear unabhängige Vektoren[3]), n_j natürliche Zahlen. Drei Kanten eines Parallelflachs seien durch die Vektoren $n_j \mathfrak{a}_j$ gegeben. In seinen Gitterpunkten

$$\mathfrak{k} = k_1 \mathfrak{a}_1 + k_2 \mathfrak{a}_2 + k_3 \mathfrak{a}_3,$$
$$1 \leqq k_j \leqq n_j, \quad k_j \text{ ganz}$$

1) E. Madelung, „Das elektrische Feld in Systemen von regelmäßig angeordneten Punktladungen". Diese Zeitschr. **19**, 524—532, 1918.

2) Das Wort „**Potential**" ersetze ich wegen seiner vielseitigen Bedeutung, wo Mißverständnisse nicht ausgeschlossen sind, je nach dem Sinn durch „Aufbauarbeit", „Kraftfunktion" usw.

3) P. P. Ewald, „Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale". Ann. d. Phys. IV. **64**, 253—287, 1921.

4) M. Born, „Über elektrostatische Gitterpotentiale". Zeitschr. f. Phys. **7**, 124—140, 1921 = Hilbertfestschrift S. 534—550, Berlin 1921. Im folgenden „G. P."

1) P. Epstein, „Zur Theorie allgemeiner Zetafunktionen". Math. Annalen **56**, S. 615—644, 1903 (in der Folge mit E I bezeichnet); kurze Zusammenstellung der dort bewiesenen Eigenschaften auch: P. Epstein, „Zur Theorie allgemeiner Zetafunktionen II". Math. Annalen **63**, 205—216, 1906 (im folgenden E II). Bezeichnungsweise wie in E I (in E II ist s durch $p \cdot s$ ersetzt worden).

2) O. Emersleben, „Gitterpotentiale und Zetafunktionen". Diss. Göttingen 1922.

3) Bezeichnungsweise wie bei C. Runge, Vektoranalysis I (Leipzig 1919).

mögen sich „Ladungen" $\varepsilon_{\mathfrak{k}} = \varepsilon_{k_1 k_2 k_3}$ befinden, reelle Zahlen, die z. T. verschwinden können. (Wenn alle $\varepsilon_{\mathfrak{k}} = 0$, verlieren die hier auftretenden Fragen jedoch ihren Sinn.)

Ich nenne

$$E = \sum_{\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{k}} = \sum_{k_1=1}^{n_1} \sum_{k_2=1}^{n_2} \sum_{k_3=1}^{n_3} \varepsilon_{k_1 k_2 k_3} \tag{1}$$

die **Gesamtladung** des Parallelflachs. Zwei Punkte heißen gleichberechtigt, wenn der von einem zum andern führende Vektor sich ganzzahlig aus den drei **Grundvektoren** $n_j \mathfrak{a}_j$ zusammensetzen läßt.

Den ganzen dreifach ausgedehnten euklidischen Raum, so periodisch mit Ladungen besetzt, daß gleichberechtigte Punkte gleich geladen sind, nenne ich einen **„idealen Kristall"**.

Er heiße **neutral**, wenn $E = 0$.

Die Ladungen, die höchstens in den Gitterpunkten

$$\mathfrak{k} = \sum_{j=1}^{3} k_j \mathfrak{a}_j$$

(k_j ganz, sonst beliebig) von Null verschieden sind, erfüllen die Periodizitätsbedingungen

$$\varepsilon_{k_1 k_2 k_3} = \varepsilon_{k_1 + n_1, k_2, k_3} \text{ usw.} \tag{1a}$$

Es sei $N = n_1 \cdot n_2 \cdot n_3$ gerade (man verdoppele dazu nötigenfalls die Ausdehnung des **Grundflachs** in einer Richtung!). Die Reihenfolge der Bezeichnung der Einheitsvektoren $\mathfrak{a}_j$ sei so gewählt, daß der Rauminhalt

$$D = \mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3 > 0$$

ist.

Die Kräfte, die die Ladungen zweier Punkte $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{q}$ aufeinander ausüben, mögen nur von der Entfernung abhängen und eine Kraftfunktion

$$\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{q}}}{[(\mathfrak{p}-\mathfrak{q}) \cdot (\mathfrak{p}-\mathfrak{q})]^{\frac{s}{2}}} \tag{2}$$

besitzen.

Für $s = 1$ bedeutet dies das Coulombsche Kraftgesetz (Newtonsche Potential). Wir wollen uns jedoch hierauf nicht beschränken, ja werden es sogar vorübergehend ausschließen. Zur Vermeidung von Konvergenzschwierigkeiten sei zunächst $s > 3$.

Um die Ladung $\varepsilon_{\mathfrak{p}}$ an den jetzt von ihr besetzten Punkt $\mathfrak{p}$ zu bringen, war die Arbeit

$$\varepsilon_{\mathfrak{p}} \psi_{\mathfrak{p}} = \varepsilon_{\mathfrak{p}} \cdot \sum_{\mathfrak{k}}{}' \frac{\varepsilon_{\mathfrak{k}}}{[(\mathfrak{k}-\mathfrak{p}) \cdot (\mathfrak{k}-\mathfrak{p})]^{\frac{s}{2}}}$$

zu leisten.

Wenn nichts anderes bemerkt, soll $\mathfrak{k}$ als Summenzeiger alle Gitterpunkte eines unendlichen Gitters, $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{q}$ nur die Punkte eines Grundflachs durchlaufen. Über den Punkt $\mathfrak{p}$ ist die Summation des $\mathfrak{k}$ jedoch nicht zu erstrecken, wie der Strich am Summenzeichen andeutet, da dort vorher keine Ladung war. Wegen (1a) ist:

$$\varepsilon_{\mathfrak{p}} \psi_{\mathfrak{p}} = \varepsilon_{\mathfrak{p}} \cdot \sum_{\mathfrak{k}}{}' \frac{\varepsilon_{\mathfrak{k}+\mathfrak{p}}}{(\mathfrak{k} \cdot \mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}}.$$

Diese Reihe konvergiert, wie sich später ergeben wird, für $s > 3$.

2. Die Aufbauarbeit für das ganze Gitter ist unendlich. Auf das Grundflach entfällt die Energie

$$\Psi = \tfrac{1}{2} \sum_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \psi_{\mathfrak{p}}$$

$$= \tfrac{1}{2} \sum_{\mathfrak{k}}{}' \frac{s_{\mathfrak{k}}}{(\mathfrak{k} \cdot \mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}}, \tag{3*}$$

wo

$$s_{\mathfrak{k}} = \sum_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}}. \tag{3**}$$

Die Aufbauarbeit des Grundflachs ist also gleich dem Wert, den die Kraftfunktion einer neuen Ladungsverteilung $\frac{1}{2} s_{\mathfrak{k}}$ im Nullpunkt des Gitters hat. Diese neue Verteilung hat dieselbe Periode wie die frühere. Es sei

$$\mathfrak{n} = \sum_{j=1}^{3} g_j n_j \mathfrak{a}_j,$$

wo g_j ganzzahlig, ein Vektor, der gleichberechtigte Punkte verbindet. Dann ist nach (1a):

$$s_{\mathfrak{k}+\mathfrak{n}} = \sum_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}+\mathfrak{n}} = \sum_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}} = s_{\mathfrak{k}}, \quad \text{w. z. b.} \tag{4a}$$

Diese Ladungsverteilung ist außerdem gerade:

$$s_{\mathfrak{k}} = s_{-\mathfrak{k}}; \tag{4b}$$

denn

$$s_{\mathfrak{k}} = \sum_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}} \overset{\prime}{=} \sum_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}},$$

weil es wegen der Periodizität gleichgültig ist, ob $\mathfrak{p}$ oder $\mathfrak{q} = \mathfrak{p} + \mathfrak{k}$ bei festem $\mathfrak{k}$ alle Punkte des Grundflachs durchläuft

$$= \sum_{\mathfrak{q}} \varepsilon_{\mathfrak{q}-\mathfrak{k}} \varepsilon_{\mathfrak{q}} = s_{-\mathfrak{k}}.$$

3. Wenn $s_{\mathfrak{q}}$ beliebige Größen sind, die den Bedingungen (4a, b) genügen, lassen sie sich immer eindeutig als trigonometrische Summen der Form

$$s_{\mathfrak{q}} = \sum \xi_{\mathfrak{p}} \cos 2\pi \left(\frac{\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{q}}{n} \right) \tag{4}$$

darstellen, deren Koeffizienten der Bedingung

$$\xi_{\mathfrak{p}} = \xi_{-\mathfrak{p}} \tag{4$\overline{\text{b}}$}$$

genügen. Da sie vorläufig nur für Gitterpunkte im Grundflach vorkommen, können sie darüber hinaus durch

$$\xi_{\mathfrak{p}+\mathfrak{n}} = \xi_{\mathfrak{p}} \tag{4$\overline{\text{a}}$}$$

erklärt werden. Dabei bedeute

$$\left(\frac{\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{q}}{n}\right)=\sum_{j=1}^{3}\frac{p_j q_j}{n}.$$

Zum **Beweis**: Falls es Zahlen ξ mit den in (4) genannten Eigenschaften gibt, müssen sie die Gestalt

$$\xi_{\mathfrak{k}}=\frac{1}{N}\cdot\sum_{\mathfrak{p}} s_{\mathfrak{p}}\cos 2\pi\left(\frac{\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)$$
$$=\frac{1}{N}\cdot\sum s_{\mathfrak{p}}\, e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)} \qquad (5)$$

haben (vgl. G. P. S. 132). Daß diese ξ die Darstellung wirklich leisten, folgt aus der Symmetrie zwischen s und ξ.

Wenn $s_{\mathfrak{p}}$ wieder die neuen Ladungsverteilungen aus (3) bedeuten, ergeben sich als Summe von höchstens N Gliedern daraus die „Koordinaten“ $\xi_{\mathfrak{k}}$.

4. Durch Einsetzen von (4) in (3*) ergibt sich die Aufbauarbeit:

$$\Psi=\tfrac{1}{2}\sum_{\mathfrak{k}}{}'\frac{1}{(\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}}\sum_{\mathfrak{p}}\xi_{\mathfrak{p}}\cos 2\pi\left(\frac{\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{p}}{n}\right)$$
$$=\tfrac{1}{2}\sum_{\mathfrak{p}}\xi_{\mathfrak{p}}\sum_{\mathfrak{k}}{}'\frac{\cos 2\pi\left(\frac{\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{p}}{n}\right)}{(\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}} \qquad (6)$$

mit den Koordinaten $\xi_{\mathfrak{p}}$ als endliche Summe aus den Werten einer dreifachen Reihe

$$Z\left|\begin{matrix}0 & 0 & 0\\ \frac{p_1}{n_1} & \frac{p_2}{n_2} & \frac{p_3}{n_3}\end{matrix}\right|(s)=\sum_{\mathfrak{k}}{}'\frac{\cos 2\pi\left(\frac{\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{p}}{n}\right)}{(\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}}, \qquad (6a)$$

d. i. eine Epsteinsche Zetafunktion dritter Ordnung mit verschwindenden oberen und rationalen untern Freiwerten. In § 2 werde ich auf diese Funktionen zurückkommen. Bei gegebenem Gitter und bekanntem Exponent s der Kraftfunktion genügt es, sie in höchstens N verschiedenen Punkten zu kennen, um daraus additiv die Aufbauarbeit des Periodenflachs zu berechnen.

5. Immerhin wächst die Anzahl N der bei gegebener Ladungsverteilung zu berechnenden und ungünstigstenfalls voneinander verschiedenen $s_{\mathfrak{k}}$ und $\xi_{\mathfrak{k}}$ je — bei ähnlichen Grundflachen — mit der dritten Potenz der in Richtung einer einzelnen Kante vorhandenen Gitterpunktzahl. Eine beträchtliche Vereinfachung — Verminderung der Höchstzahl der Schritte von N^2 auf N — ergibt sich, wenn ich die Koordinaten unmittelbar durch die Ladungen darstelle.

Nach (5) und (3**) ist:

$$N\xi_{\mathfrak{k}}=\sum_{\mathfrak{p}} e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)}\cdot\sum_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{q}}$$
$$=\sum_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{q}}\sum_{\mathfrak{p}} e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)}\cdot\varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{q}}$$

wegen der Periodizität

$$=\sum_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{q}}\sum_{\mathfrak{p}+\mathfrak{q}} e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{p}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)}\cdot\varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{q}}$$
$$=\sum_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{q}}\, e^{-2\pi i\left(\frac{\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)}\cdot\sum_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{q}}\, e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)}$$
$$=A^2+B^2, \qquad (7)$$

wenn man

$$\sum_{\mathfrak{q}}\varepsilon_{\mathfrak{q}}\, e^{2\pi i\left(\frac{\mathfrak{q}\cdot\mathfrak{k}}{n}\right)}=A\left(\frac{\mathfrak{k}}{n}\right)+i\cdot B\left(\frac{\mathfrak{k}}{n}\right) \qquad (7a)$$

setzt. Hieraus erkennt man — was aus den früheren Darstellungen noch nicht ersichtlich war — daß stets $\xi_{\mathfrak{k}}\geq 0$.

§ 2. Erklärung der Epsteinschen Zetafunktionen, Regularität in s.

1. Es sei

$$\varphi((x))=\sum_{\varkappa=1}^{p}\sum_{\lambda=1}^{p}a_{\varkappa\lambda}x_\varkappa x_\lambda \quad (a_{\varkappa\lambda}=a_{\lambda\varkappa}) \qquad (11)$$

eine positiv-definite quadratische Form von p reellen Veränderlichen x_j, $j=1,2,\ldots p$, mit den reellen Koeffizienten $a_{\varkappa\lambda}$. Ihre Determinante ist

$$D=|a_{\varkappa\lambda}|>0. \qquad (12)$$

Es bedeute $\varphi((x))^{\frac{s}{2}}=e^{\frac{s}{2}\lg\varphi}$, wo $\lg\varphi$ reell. Die $2p$ Zahlen g_j, h_j, $j=1\ldots p$ seien reell. $h=h_0$ bedeute, daß $h_1=h_2=\ldots=h_p=h_0$. Ich setze $s=\sigma+\tau i$, σ und τ reell, und schreibe zur Abkürzung die Bilinearform

$$\sum_{\lambda=1}^{p}k_\lambda h_\lambda=(k\,h).$$

In der folgenden p-fach unendlichen Reihe sollen die k_j $(j=1,\ldots p)$ unabhängig voneinander alle ganzzahligen Werte annehmen, ausgenommen — dies deutet der eingeklammerte Strich an — falls alle g ganzzahlig die eine Zusammenstellung, bei der der Nenner verschwinden würde. Unter diesen Festsetzungen konvergiert für genügend große σ absolut:

$$\sum_{k_1=-\infty}^{\infty}\cdots\sum_{k_p=-\infty}^{\infty}{}^{(\prime)}\frac{e^{2\pi i(k\,h)}}{\varphi((k+g))^{\frac{s}{2}}}=Z\left|\begin{matrix}g_1\ldots g_p\\ h_1\ldots h_p\end{matrix}\right|(s)_\varphi. \qquad (13)$$

Nach wachsendem Nenner geordnet ist dies eine Dirichletsche Reihe. Die hierdurch bestimmte analytische Funktion in s nenne ich Epsteinsche Zetafunktion $p$ter Ordnung in

der Veränderlichen s mit den „oberen" Freiwerten[1]) g_j und den „unteren" Freiwerten h_j. Wo Mißverständnisse ausgeschlossen erscheinen, schreibe ich kurz ${}^{(p)}Z\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(s)$.

2. Auf eine derartige Funktion dritter Ordnung wurden wir in (6a) geführt; denn für $g=0$ heben sich die Imaginärteile für k und $-k$ gegenseitig fort, das Entfernungsquadrat

$$\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{k} = k_1^2\mathfrak{a}_1\cdot\mathfrak{a}_1 + k_2^2\mathfrak{a}_2\cdot\mathfrak{a}_2 + k_3^2\mathfrak{a}_3\cdot\mathfrak{a}_3 + 2k_1k_2\mathfrak{a}_1\cdot\mathfrak{a}_2 + 2k_2k_3\mathfrak{a}_2\cdot\mathfrak{a}_3 + 2k_3k_1\mathfrak{a}_3\cdot\mathfrak{a}_1$$

ist eine positiv-definite quadratische Form $\varphi((k))$ der in (11) betrachteten Art mit den Moduln $a_{\varkappa\lambda}=\mathfrak{a}_\varkappa\cdot\mathfrak{a}_\lambda$. Die physikalische Bedeutung von ${}^{(3)}Z\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(s)_\varphi$ besteht darin, daß ihr Realteil bei der Kraftfunktion r^{-s} für den Aufpunkt g das Potential der Ladungsverteilung $\cos 2\pi(kh)$ in den Gitterpunkten des durch φ bestimmten Gitters ist. Entsprechende Bedeutung haben die Funktionen zweiter bzw. erster Ordnung für eine ebene bzw. geradlinge Ladungsverteilung, wenn der Aufpunkt der Ebene bzw. Geraden angehört.

Es sei

$$\delta_{\varkappa\varkappa}=1,\quad \delta_{\varkappa\lambda}=0 \text{ für } \varkappa\neq\lambda.$$

Wenn von dem Fall $a_{\varkappa\lambda}=\delta_{\varkappa\lambda}$ $(D=1)$ die Rede ist, soll das φ in der Bezeichnung der Zetafunktion durch den Buchstaben δ ersetzt werden. Der hier auftretenden reinen Quadratsumme entspricht das würfelförmige Gitter. Für $p=1$ sei stets $a_{11}=1$.

Bei gegebenem Gitter sind die Einheitsvektoren $\mathfrak{a}_j$ natürlich nicht eindeutig bestimmt.

3. Um die Zetafunktionen in Integralform darzustellen, gehe ich von dem für $\sigma>0$ und $u>0$ bestehenden Eulerschen Integral

$$\frac{\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}{u^{\frac{s}{2}}} = \int_0^\infty z^{\frac{s}{2}-1}e^{-uz}\,dz \tag{14}$$

aus. Ich ersetze hierin u durch $\pi\varphi((k+g))$, multipliziere mit $e^{2\pi i(kh)}$ und summiere nach wachsendem Nenner über alle Gitterpunkte (einen u. U. ausgenommen):

$$\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right){}^{(p)}Z\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(s)_\varphi = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty}\cdots\sum_{k_p=-\infty}^{\infty}{}^{(\prime)} e^{2\pi i(kh)}\int_0^\infty z^{\frac{s}{2}-1}e^{-\pi z\varphi((k+g))}\,dz$$

$$=\int_0^\infty z^{\frac{s}{2}-1}\sum_{k_1=-\infty}^{\infty}\cdots\sum_{k_p=-\infty}^{\infty}{}^{(\prime)} e^{-\pi z\varphi((k+g))+2\pi i(hk)}\,dz \tag{15}$$

Ich beschränke mich zunächst auf die Halbebene absoluter und gleichmäßiger Konvergenz $\sigma>2p+3$, in der die Reihe einen Sinn hat und die Vertauschung von Summation und Integration zulässig ist. Für die Funktionen

$${}^{(p)}\vartheta\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(z)_\varphi = \vartheta\left|\begin{matrix}g_1\ldots g_p\\h_1\ldots h_p\end{matrix}\right|(z)_\varphi = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty}\cdots\sum_{k_p=-\infty}^{\infty} e^{-\pi z\varphi((k+g))+2\pi i(kh)} \tag{16}$$

ergibt Anwendung der reziproken Transformation:

$${}^{(p)}\vartheta\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(z)_\varphi = \frac{e^{-2\pi i(gh)}}{z^{\frac{p}{2}}\sqrt{D}}\cdot{}^{(p)}\vartheta\left|\begin{matrix}h\\-g\end{matrix}\right|\left(\frac{1}{z}\right)_{\bar\varphi}. \tag{17}$$

Dabei bedeutet

$$\bar\varphi((x)) = \sum_{\varkappa=1}^{p}\sum_{\lambda=1}^{p}\bar a_{\varkappa\lambda}x_\varkappa x_\lambda$$

die zu φ reziproke Form; $\sqrt{D}>0$. Es ist auch $\bar a_{\varkappa\lambda}=\bar a_{\lambda\varkappa}$.

Es sei $\omega>0$. Dann trenne ich das Integral (15) an der Stelle ω und führe in dem Intervall $0\ldots\omega$ die reziproke ϑ-Transformation durch:

$$\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right){}^{(p)}Z\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(s)_\varphi = \frac{e^{-2\pi i(gh)}}{\sqrt{D}}\int_0^\omega z^{\frac{s-p}{2}-1}\,{}^{(p)}\vartheta\left|\begin{matrix}h\\-g\end{matrix}\right|\left(\frac{1}{z}\right)_{\bar\varphi}dz \;\overline{-}\; \frac{2e^{-2\pi i(gh)}}{s}\omega^{\frac{s}{2}}$$

$$+\int_\omega^\infty z^{\frac{s}{2}-1}\left({}^{(p)}\vartheta\left|\begin{matrix}g\\h\end{matrix}\right|(z)_\varphi \;\overline{-}\; e^{-2\pi i(gh)}\right)dz. \tag{18}$$

Hierbei bedeutet der Strich über dem Minuszeichen, daß das dahinterstehende Glied nur in dem Fall, daß **alle g ganzzahlig** sind, zu subtrahieren ist. Im ersten Teil des Integrals wurde die Integration dieses Gliedes vor der Transformation durchgeführt. Zwei Striche " deuten an, daß die darunter stehende Rechenvorschrift nur auszuführen ist, falls **alle h ganzzahlig**. Bei dem in diesem Fall von z freien Exponentialglied wird die Integration durchgeführt, im übrigen im Integrant z durch $\frac{1}{z}$ ersetzt. Dann ergibt sich:

1) „Freiwert" soll auf die Veränderlichkeit von g und h hinweisen, zugleich die wesentliche Verschiedenheit von s betonen.

$$\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right){}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(s)_{\varphi}$$

$$=\frac{e^{-2\pi i(gh)}}{\sqrt{D}}\int\limits_{\frac{1}{\omega}}^{\infty} z^{\frac{p-s}{2}-1}\left({}^{(p)}\vartheta\begin{vmatrix} h \\ -g \end{vmatrix}(z)_{\bar{\varphi}} \overset{\prime\prime}{-} e^{2\pi i(gh)}\right)dz \overset{\prime\prime}{+} \frac{2}{(s-p)\sqrt{D}}\,\omega^{\frac{s-p}{2}}$$

$$+\int\limits_{\omega}^{\infty} z^{\frac{s}{2}-1}\left({}^{(p)}\vartheta\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(z)_{\varphi} \overset{\prime}{-} e^{-2\pi i(gh)}\right)dz \overset{\prime}{-} \frac{2}{s}\,e^{-2\pi i(gh)}\,\omega^{\frac{s}{2}}. \qquad (19)$$

Diese Formel enthält als Sonderfälle zwei bereits bekannte Integraldarstellungen:

Für $\omega = 1$ hat man hierin eine Zusammenfassung von vier bei Herrn Epstein[1]) auftretenden Formeln; für $p = 3$, $s = 1$ aber willkürliches $\omega > 0$ tritt sie in ähnlicher Gestalt bei Herrn Ewald[2]) auf. Die Einführung des ω empfiehlt sich für die zahlenmäßige Berechnung, um den Anteil beider Integrale an der Summe in weiten Grenzen beeinflussen zu können.

4. Es hatte bisher genügt zu wissen, daß die Reihendarstellung der Zetafunktion für alle s mit großem Realteil gilt. Da $\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)$ für $\sigma > 0$ regulär, ist die linke Seite von (19) eine analytische Funktion von s für $\sigma > 2p + 3$. Die beiden Integrale auf der rechten Seite sind ganze transzendente Funktionen von s[3]), die rechte Seite ist daher meromorph in s mit höchstens den beiden Polen $s = 0$ und $s = p$ (die nämlich genau dann auftreten, wenn alle g bzw. alle h ganz sind) und den Residuen

$$-2e^{-2\pi i(gh)} \quad \text{und} \quad \frac{2}{\sqrt{D}}.$$

Also gilt nach dem Satz von der analytischen Fortsetzung dasselbe für die linke Seite.

Wenn alle g ganzzahlig, hat die rechte Seite in $s = 0$ einen Pol erster Ordnung mit dem Residuum $-2e^{-2\pi i(gh)}$. Da $\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)$ für $s = 0$ einen Pol erster Ordnung mit dem Residuum 2 hat, ist in diesem Fall

$$Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(0) = -e^{-2\pi i(gh)}, \qquad (19a)$$

insbesondere

$$Z\begin{vmatrix} 0 \\ h \end{vmatrix}(0) = -1.$$

Sonst ist die rechte Seite im Nullpunkt regulär, also wegen des Pols der Gammafunktion

$$Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(0) = 0. \qquad (19b)$$

Da $\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)$ stets $\neq 0$ und für $s = p > 0$ regulär, ist $Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(s)$ eine ganze transzendente Funktion von s, solange h kein Gitterpunkt (d. h. nicht alle p Freiwerte h_j ganzzahlig sind). Wenn jedoch alle h_j ganz, ist sie meromorph mit dem einen Pol $s = p$ und dem Residuum $\dfrac{2\pi^{\frac{p}{2}}}{\sqrt{D}\,\Gamma\left(\frac{p}{2}\right)}$. — Für alle Zetafunktionen gilt der Satz[1]):

$$\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right){}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(s)_{\varphi}$$

$$=\frac{e^{-2\pi i(gh)}}{\sqrt{D}}\,\pi^{\frac{p-s}{2}}\,\Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right){}^{(p)}Z\begin{vmatrix} h \\ -g \end{vmatrix}(p-s)_{\bar{\varphi}} \qquad (20)$$

von dessen Richtigkeit man sich aus (19) mit $\omega = 1$ in den vier Fällen (je nachdem h und g Gitterpunkte sind oder nicht) leicht überzeugt.

5. Um jetzt zu zeigen, daß die $Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(s)$ darstellenden Dirichletschen Reihen für $\sigma > p$ absolut konvergieren, brauche ich nur zu beweisen, daß ihre Majorante $Z\begin{vmatrix} g \\ 0 \end{vmatrix}(s)$ für $\sigma > p$ konvergiert. Da bei jeder irgendwo konvergenten Dirichletschen Reihe mit nur positiven Koeffizienten auf der Konvergenzgeraden ein singulärer Punkt liegt[2]) und $Z\begin{vmatrix} g \\ 0 \end{vmatrix}(s)$ nur den einen Pol $s = p$ hat, muß $\sigma = p$ absolute Konvergenzabszisse sein.

Die bisherigen Untersuchungen betrafen die

1) E I S. 625, 626. E II S. 207.
2) P. P. Ewald, a. a. O. S. 269.
3) E I S. 625.

1) „Fundamentalsatz". E II S. 207.
2) E. Landau, „Handbuch der Lehre von der Verteilung der Primzahlen", Leipzig 1909, S. 880. — Durch Verwendung dieses allgemeinen Satzes gelingt der Beweis der absoluten Konvergenz leichter als durch Zurückgehen auf Sondereigenschaften dieser Funktionen.

Zetafunktionen als analytische Funktionen von s bei festem g und h. Die physikalischen Fragestellungen bringen es mit sich, auch das Verhalten der Funktionen in Abhängigkeit von den g und h zu untersuchen.

Zunächst soll nach der Stetigkeit gefragt werden.

§ 3. Unstetigkeit in h und g.

Daß bei festem s die Zetafunktionen in den unteren und oberen Freiwerten stetig sind, solange nicht alle g_j oder alle h_j ganzzahlig sind, ist ohne weiteres klar.

h. Es seien s und alle g fest.

1. Im Gebiet der absoluten Konvergenz der Reihe (13), d. h. für $\sigma > p$,

2. wegen (19a, b) für $s = 0$,

3. wegen (19c) ${}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(-2n) = 0$, wenn n eine natürliche Zahl ist[1]), für $s = -2n$ bleibt die Funktion stetig, auch wenn h ein Gitterpunkt ist.

4. Es sei $\sigma \leqq p$, $s \neq p$, $0, -2, -4, \ldots$ Wegen der Periodizität in h genügt Untersuchung der Stetigkeit in $h = 0$. Wenn $V_1, \ldots, V_4$ in $-\frac{1}{2} \leqq h_j \leqq \frac{1}{2}$ stetige für $h = 0$ verschwindende Funktionen von h bedeuten, erhält man aus (19) durch Zusammenfassung der einander entsprechenden Glieder für $0 < \sum_{j=1}^{p} h_j^2 \leqq \frac{1}{4}$:

$$e^{2\pi i(g h)}\sqrt{D}\cdot\pi^{-\frac{s}{2}}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\left[{}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(s)_\varphi - {}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ 0 \end{vmatrix}(s)_\varphi\right]$$

$$= V_1 + \int_{\frac{1}{\omega}}^{\infty} z^{\frac{p-s}{2}-1} e^{-\pi z \bar{\varphi}((h))}\, dz - \frac{2 e^{2\pi i (g h)}}{s-p}\,\omega^{\frac{s-p}{2}}$$

$$= V_1 + \frac{\Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right)}{(\pi\bar{\varphi}((h)))^{\frac{p-s}{2}}} - \frac{1}{(\pi\bar{\varphi}((h)))^{\frac{p-s}{2}}}\int_0^{\frac{\pi}{\omega}\bar{\varphi}} y^{\frac{p-s}{2}-1} e^{-y}\, dy - \frac{2 e^{2\pi i (g h)}}{s-p}\,\omega^{\frac{s-p}{2}},$$

wegen $\sigma \leqq p$, $s \neq p$:

$$= V_1 + \Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right)(\pi\bar{\varphi}((h)))^{\frac{s-p}{2}} - (\pi\bar{\varphi}((h)))^{\frac{s-p}{2}}\int_0^{\frac{\pi}{\omega}\bar{\varphi}} y^{\frac{p-s}{2}-1}\, dy + V_2 - \frac{2 e^{2\pi i (g h)}}{s-p}\,\omega^{\frac{s-p}{2}}$$

$$= V_3 + \Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right)\cdot(\pi\bar{\varphi}((h)))^{\frac{s-p}{2}}.$$

Die Gammafunktionen auf der rechten und linken Seite haben unter den gemachten Voraussetzungen einen endlichen von Null verschiedenen Wert. Wenn alle h gegen Null streben, erhalte ich die **Grenzformel**:

$$\lim_{\varphi((h))\to 0}\left|{}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(s)_\varphi - \frac{\pi^{s-\frac{p}{2}}}{\sqrt{D}}\cdot\frac{\Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}\cdot\varphi((h))^{\frac{s-p}{2}}\right| = {}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ 0 \end{vmatrix}(s)_\varphi. \qquad (21\,\mathrm{a})$$

5. Für $s = p$ ist nach (19):

$$\pi^{-\frac{p}{2}}\Gamma\left(\frac{p}{2}\right){}^{(p)}Z\begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix}(p)_\varphi + \frac{1}{\sqrt{D}}\lg\varphi((h))$$

$$= \frac{1}{\sqrt{D}}\cdot\int_{\frac{1}{\omega}}^{\infty}\left(\vartheta\begin{vmatrix} -g \\ 0 \end{vmatrix}(z)_{\bar{\varphi}} - e^{-\pi z\bar{\varphi}((0))}\right)\frac{dz}{z} + \frac{1}{\sqrt{D}}\cdot\int_{\frac{1}{\omega}}^{\infty}\frac{e^{-\pi z\bar{\varphi}((h))}}{z}\, dz + V_4$$

$$+ \int_{\omega}^{\infty} z^{\frac{p}{2}-1}\left({}^{(p)}\vartheta\begin{vmatrix} g \\ 0 \end{vmatrix}(z)_\varphi - e^{-2\pi i(g\cdot 0)}\right)dz - \frac{2}{p}\,\omega^{\frac{p}{2}} + \frac{1}{\sqrt{D}}\cdot\lg\varphi((h))$$

1) E I S. 627. E II S. 207, 208.

$$\to \frac{1}{\sqrt{D}} \int_{\frac{1}{\omega}}^{\infty} \left(\vartheta \begin{vmatrix} 0 \\ -g \end{vmatrix} (z)_{\bar{\varphi}} - 1 \right) \frac{dz}{z} - \frac{1}{\sqrt{D}} \left(C + \lg \frac{\pi}{\omega} \right) + \int_{\omega}^{\infty} z^{\frac{p}{2}-1} \left(\vartheta \begin{vmatrix} g \\ 0 \end{vmatrix} (z)_{\varphi} - 1 \right) dz - \frac{2}{p} \omega^{\frac{p}{2}},$$

wo C die Eulersche Konstante bedeutet. Somit erhält man:

$$\lim_{\varphi((h)) \to 0} \left\{ \pi^{-\frac{p}{2}} \Gamma\left(\frac{p}{2}\right) \sqrt{D}\, {}^{(p)}Z \begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix} (p)_{\varphi} + \lg \bar{\varphi}((h)) \right\} = \int_{\frac{1}{\omega}}^{\infty} \sum_{k_j=-\infty}^{\infty}{}' e^{-\pi z \bar{\varphi}((k)) - 2\pi i (gk)} \frac{dz}{z} - C - \lg \pi$$

$$+ \sqrt{D} \int_{\omega}^{\infty} z^{\frac{p}{2}-1} \sum_{k_j=-\infty}^{\infty}{}' e^{-\pi z \varphi((k+g))} dz - \frac{2\sqrt{D}\,\omega^{\frac{p}{2}}}{p} + \lg \omega \qquad (21\,\mathrm{b})$$

als Gegenstück zur Kroneckerschen Grenzformel und ihren Erweiterungen durch Herrn Epstein[1]). Während dort bei festem g und h der Grenzwert für $s \to p$ festgestellt wird, ergibt sich hier bei festem g und $s = p$ der Grenzwert für $h \to 0$. Die Grenzformeln (21) sind zur Interpolation geeignet.

g. Um die Stetigkeit in g zu untersuchen, falls diese Freiwerte gegen einen Gitterpunkt streben — bei festem s und h — genügt es ohne Beschränkung der Allgemeinheit wieder eine Umgebung von $g = 0$ zu betrachten, die keinen weitern Gitterpunkt enthält. Ich behaupte die Richtigkeit von

$$\lim_{\varphi((g)) \to 0} \left({}^{(p)}Z \begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix} (s)_{\varphi} - \varphi((g))^{-\frac{s}{2}} \right)$$

$$= {}^{(p)}Z \begin{vmatrix} 0 \\ h \end{vmatrix} (s)_{\varphi}. \qquad (22)$$

1. Im Gebiet der absoluten Konvergenz von (13) folgt dies daraus, daß in der Reihe für $g = 0$ das Glied $k = 0$ auszulassen ist.

2. Die Behauptung für $s = 0$:

$$\lim_{\varphi((g)) \to 0} \left(Z \begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix} (s)_{\varphi} - 1 \right) = Z \begin{vmatrix} 0 \\ h \end{vmatrix} (s)_{\varphi},$$

solange g kein Gitterpunkt, ist in (19a, b) enthalten.

3. Die Behauptung für $\sigma < 0$: „$Z \begin{vmatrix} g \\ h \end{vmatrix} (s)$ stetig in g" folgt für negative gerade s aus (19c), sonst aus der Funktionalgleichung (20), da die Stetigkeit der rechts stehenden

$$Z \begin{vmatrix} h \\ -g \end{vmatrix} (p - s)$$

in den unteren Freiwerten vorhin gezeigt wurde.

4. Für $\sigma > 0$, $s \neq 0$ folgt aus (21a):

$$\lim_{\bar{\varphi}((-g)) \to 0} \left\{ \pi^{-\frac{p-s}{2}} \Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right) Z \begin{vmatrix} h \\ -g \end{vmatrix} (p-s)_{\bar{\varphi}} - \sqrt{D}\, \pi^{-\frac{s}{2}} \Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \varphi((-g))^{-\frac{s}{2}} \right\}$$

$$= \pi^{-\frac{p-s}{2}} \Gamma\left(\frac{p-s}{2}\right) Z \begin{vmatrix} h \\ 0 \end{vmatrix} (p-s)_{\bar{\varphi}},$$

da $\frac{1}{\sqrt{D}}$ die Determinante der reziproken Form ist. Hieraus folgt (22) durch Anwendung von (20) wegen $\sqrt{D} \neq 0$.

§ 4. Neutrale Gitter.

1. Die Ergebnisse der letzten beiden Paragraphen gestatten eine bequeme Berechnung der Aufbauarbeit. Sie ermöglichen auch, im Fall eines neutralen Gitters die Beschränkung $s > 3$ des § 1 aufzuheben. (Die Konvergenz der dort auftretenden Reihen für $s > 3$ folgt daraus, daß sie endliche Summen der für $\sigma > 3$ absolut konvergenten Zetareihen sind.) Aus $E = \sum_{\mathfrak{q}} \varepsilon_{\mathfrak{q}} = 0$ folgt

$$\sum_{\mathfrak{p}} s_{\mathfrak{p}} = \sum_{\mathfrak{p}} \varepsilon_{\mathfrak{p}} \sum_{\mathfrak{q}} \varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{q}} = 0$$

also:

$$\xi_0 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{\mathfrak{p}} s_{\mathfrak{p}} = 0;$$

daher tritt in diesem Fall der Wert ${}^{(3)}Z \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix} (s)$ nicht auf. Für $\mathfrak{p} \neq 0$ ist aber die Zetafunktion eine ganze transzendente Funktion in s, die — gegeben durch (19) — auch über die absolute Konvergenzgerade hinaus die Funktion liefert, deren wir zur Berechnung der Aufbauarbeit für $s \leq 3$ bedürfen.

Hätten wir von vornherein mit irgendeinem

---

1) E I S. 628—644.

festen Wert $s \leqq 3$ — z. B. $s = 1$ — gerechnet, so wären wir auf bedingt konvergente Reihen gestoßen, deren Wert bekanntlich von der Reihenfolge der Summation abhängt. Die Wahl der Reihenfolge muß natürlich durch physikalische Überlegungen begründet werden. **Wachsende Entfernung** scheint zunächst ein beachtenswerter Gesichtspunkt zu sein, doch liefert er eine divergente Reihe, z. B. für ${}^{(3)}Z\left|\begin{matrix}0\\ \frac{1}{2}\end{matrix}\right|(1)_{\delta^1})$. Eine mitunter benutzte unendliche Folge konvergenzerzeugender Faktoren, die man an geeigneter Stelle wieder gliedweise gegen 1 streben läßt, verschleiert nur die Schwierigkeit. Es müßte auch die Stetigkeit bei gliedweisem Grenzübergang gezeigt werden, da man ja durch ungeeignete Umordnung der absolut konvergent gemachten Reihe jeden beliebigen Wert geben kann, wenn man zum Schluß gliedweise zur Grenze übergeht.

Auf der Suche nach einem andern Weg beachte man, daß wir es in Wirklichkeit nicht mit einem idealen Kristall zu tun haben, dessen Ladungen stets genau in den Gitterpunkten liegen. Wir wollen annehmen, daß sie sich um diese Punkte bewegen. Übrigens müssen wir ihnen auch eine endliche Ausdehnung zuschreiben. Die Divergenz der oben betrachteten Reihe bei Anordnung nach wachsendem Nenner hat ihren Grund darin, daß die Anzahl der Gitterpunkte auf einer Kugel um den Anfang in gleichem Maße wie der Radius wächst[1]).

Daß bei den wirklichen **endlichen** Gittern Konvergenzschwierigkeiten nicht auftreten, darf uns nicht veranlassen, hier über diese hinwegzugehen, denn eine divergente Reihe zur Bestimmung der Aufbauarbeit könnte unmöglich einen Ersatz für die endliche Summe bilden, die beim wirklichen Kristall auftritt. Aber selbst wenn wir das Gitter als unendlich ausgedehnt annehmen, ist die Divergenz nur durch zu große Regelmäßigkeit der Ladungsverteilung eines solchen „idealen" Kristalls hervorgerufen, die dem wirklichen Kristall fremd ist.

Da die Bewegungen der Ladungen als ungeordnet angesehen werden können, brauchen wir Konvergenz nicht zu fordern, wenn nur für längere Zeit ein **Mittelwert** bei zunehmender Entfernung vorhanden ist, d. h. wenn die Reihe summierbar ist. Nach einem Satz über Dirichletsche Reihen ist dies der Fall[2]). Die mühsame Bildung der arithmetischen Mittel braucht nicht durchgeführt zu werden, da die analytische Fortsetzung der für $\sigma > 3$ durch die Reihe erklärten Funktion auf denselben Wert führt, wir für diese in der Integraldarstellung aber einen durch die Willkür in der Wahl des ω sehr anpassungsfähigen Ausdruck besitzen. Die Übereinstimmung zwischen Summe und Fortsetzung besteht in allen Punkten, in denen nicht alle untern Freiwerte verschwinden, also insbesondere bei den Zetafunktionen, die bei neutralem Gitter auftreten.

2. Wir hatten bisher eine Kraftfunktion der Gestalt $\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}\,\varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}}}{(\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}}$ angenommen. Die Darstellung der Gitterenergie durch Zetafunktionen gestaltet sich ganz entsprechend, wenn die Kraftfunktion die Gestalt einer Summe

$$\sum_s \frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}^{(s)}\,\varepsilon_{\mathfrak{p}+\mathfrak{k}}^{(s)}}{(\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{k})^{\frac{s}{2}}}$$

hat, mögen die reellen s ganzzahlig sein oder nicht.

Magdeburg, im Dezember 1922.

(Eingegangen 22. Dezember 1922.)

---

1) Vgl. Teil I, § 3 meiner Dissertation, wo die bedingte Konvergenz der Reihen untersucht ist.

2) Folgt aus G. H. Hardy und M. Riesz, „The General Theory of Dirichlet's Series" (Cambridge 1915) S. 23 und Satz 41 S. 53 in Verbindung mit Teil I § 3; 7 meiner Dissertation.

Über das *UV*.

Von A. Piccard und E. Stahel.

In dieser Zeitschrift **23**, 1, 1922 haben wir über Versuche berichtet, die uns ein neues Radioelement vermuten ließen. O. Hahn hält dessen Existenz für unvereinbar mit eigenen Messungen. Wir möchten in folgendem zeigen, warum wir die Diskussion über diesen Körper nicht als abgeschlossen betrachten.

Es handelt sich um ein *UV* genanntes Radioelement, das eine etwas größere Halbwertszeit als UX_1 besitzt und das eine weiche Strahlung aussendet, die im Gleichgewichtszustand etwa 2 Proz. der *UX*-Strahlung ausmacht. Es entsteht aus Uran gleichzeitig mit *UX* und wird mit diesem als Fluorid ausgeschieden. In unserer ersten, vorläufigen Mitteilung haben wir die Halbwertszeit des *UV* zu 48 Tagen angegeben. Die Fortsetzung der Versuche, vor allem die genaue Bestimmung der Restaktivität, die erst ein paar Monate später möglich war, ergab eine Korrektur dieser Zahl. Heute halten wir eine Halbwertszeit von etwa 34 Tagen als die wahrscheinlichste.

Wir möchten nun zeigen, daß unter diesen Umständen die Versuche O. Hahns nichts Eindeutiges über dieses neue Element aussagen können. Es ergeben sich nämlich, wie aus

folgender Tabelle hervorgeht, für die Abfallskurven von reinem UX oder $UX + UV$ nur Differenzen, die die Meßgenauigkeit nicht überschreiten. (Bei Annahme der früher angegebenen Halbwertszeit von 48 Tagen würden die Hahnschen Messungen allerdings die Existenz des UV eindeutig widerlegen.)

Alter in Tagen	Meßergebnisse von O. Hahn	UX + Const. berechnet $C = 9{,}2$	$UX + UV$ + Const. berechnet $C = 9{,}1$ $UV = 2$ Proz. UX
18	1331	1331	1331
19	1296	1296	1297
29	959	979	980
34	846	850	851,5
44	625	643	645
120	81	83,2	85,1
173	26	24,8	26,4
190	19,2	19,5	20,2
228	13,0	12,8	12,9
248	11,3	11,2	11,2
262	10,5	10,5	10,5

Man sieht aus dieser Tabelle, daß die Abweichungen für die beiden Hypothesen von der gleichen Größenordnung sind, es also unmöglich ist, aus dieser Versuchsreihe das UV abzulehnen. Der Grund, warum in unseren eigenen Messungen deutlichere Differenzen auftraten, liegt darin, daß in unseren Präparaten die Restaktivität ca. 10mal kleiner war, was erlaubt, im kritischen Gebiet genauer zu messen.

Wir haben die Versuche an einem andern UX-Präparat wiederholt, das am 10. V. 1921 aus 50 kg Urannitrat dargestellt worden war und das vom 23. XII. 21 bis 1. VI. 22 gemessen wurde. Zu Beginn der Messung war also das UX bereits auf $^1/_{637}$, UV auf $^1/_{104}$ ($T = 34$ Tage) abgestorben; relativ zu UX war also UV etwa 6,2 fach angereichert.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das gemessene Präparat sicher langsamer abgenommen hat, als reinem $UX + C$ entsprochen hätte (Vergleich von Kolonne 3 und 4). Unter Annahme des UV ergibt sich bedeutend bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, die Abweichungen (letzte Kolonne!) sind kleiner und nicht mehr systematisch.

Ob nicht etwa ungenügende Sättigung den verlangsamten Abfall erklärt, wurde durch einen Parallelversuch kontrolliert. Ein gewöhnliches junges UX-Präparat, von ungefähr gleicher anfänglicher Stärke wie das $UX + UV$-Präparat zeigte einen völlig normalen Abfall mit einer Halbwertszeit von 24,5 Tagen, wie folgende Tabelle zeigt. (Gemessen an der weichen Strahlung.)

Datum	UX beobachtet	UX berechnet
23. XII.	—	129,5
4. I.	92,1	92,1
6. I.	86,5	87,0
7. I.	84,9	84,5
9. I	78,7	80,0
11. I.	75,5	75,5
13. I.	71,3	71,3
17. I.	64,1	63,6
18. I.	61,9	62,0
20. I.	58,2	58,5
23. I.	53,8	53,7
24. I.	52,2	52,2
27. I.	48,2	48,0
28. I.	47,2	46,6
2. II.	39,7	40,5
3. II.	38,7	39,4
17. II.	26,6	26,5
18. II.	25,8	25,8
10. III.	14,6	14,6

Wir hoffen an Hand weiterer Versuche auf die Frage zurückkommen zu können.

Datum	Zeit in Tagen	Beobachtung	$UX + C$ berechnet $C = 25{,}1$	Abweichungen	$UX + UV + C$ berechnet $C = 24{,}9$ $UV = 14$ Proz. UX	Abweichungen
23. XII. 1921	0	145,4	145,4	0	145,4	0
8. I. 1922	16	102,3	101,6	— 0,7	102,7	+ 0,4
12. I.	20	95,2	93,3	— 1,9	94,7	— 0,5
20. I.	28	80,2	79,5	— 0,7	81,0	+ 0,8
28. I.	36	70,8	68,4	— 2,4	70,1	— 0,7
2./3. II.	41,5	63,1	62,2	— 0,9	63,8	+ 0,7
17./18. II.	56,5	51,9	49,4	— 2,5	50,8	— 0,9
10. III.	77	40,4	38,7	— 1,7	39,9	— 0,5
18. III.	85	37,9	36,0	— 1,9	37,1	— 0,8
11. IV.	109	32,3	30,6	— 1,7	31,4	— 0,9
25. IV.	123	28,9	28,8	— 0,1	29,4	+ 0,5
14. V.	142	27,3	27,3	— 0,0	27,6	+ 0,3
1. VI.	160	26,5	26,4	— 0,1	26,5	+ 0,0

Brüssel, den 15. Dezember 1922.

(Eingegangen 8. Januar 1923.)



Bestimmung der Dipollänge von Chlorwasserstoffmolekülen mittels Elektrostriktionsversuche.

Von O. E. Frivold und Odd Hassel.

Einleitung.

1. Vor kurzem hat Pauli[1]) die Debyesche Theorie der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante modifiziert, indem er eine quantentheoretische Behandlung zugrunde legt. Wenn man der Übersichtlichkeit halber vom Einfluß der Verschiebungen der Elektronen des Moleküls absieht, kann man die von Debye abgeleitete Formel der Dielektrizitätskonstante in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur schreiben:

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{\mu^2}{3kT}N \qquad (1)$$

ε = Dielektrizitätskonstante, μ = Dipolmoment eines Moleküls, k = Boltzmannsche Konstante, T = Temperatur abs. gemessen, N = Anzahl der Moleküle pro cm^3.

In der von Pauli quantentheoretisch abgeleiteten Formel tritt der Zahlenfaktor 1,54 statt $^1/_3$ in der obigen Formel. Sonst wird die Formel (1) unverändert. Bezeichnet man mit μ_{kl} und μ_{qu} das nach der klassischen Formel bzw. nach der quantentheoretischen Formel berechnete Dipolmoment, so wird nach Pauli:

$$\mu_{kl}=2{,}15\,\mu_{qu}.$$

Außerdem muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Entwickelungen in der Arbeit von Pauli sich ausschließlich auf zweiatomige Dipolmolekülen beziehen, und daß sie unter der Voraussetzung durchgeführt sind, daß das Molekül kein resultierendes Elektronenimpulsmoment besitzt[2]).

Herr Pauli weist auf eine Möglichkeit hin, die zu einer Entscheidung zwischen den beiden Formeln führen kann. Diesbezüglich findet sich in seiner Arbeit folgende für uns in Betracht kommende Bemerkung: „Eine Möglichkeit, experimentell zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, liegt vor, wenn das Dipolmoment μ der Substanz anderswoher bekannt ist. Dies ist bei den Halogenwasserstoffen der Fall, wo der Kernabstand aus den ultraroten Spektren genau entnommen werden kann. Dieser Kernabstand ist zwar wegen der Deformation der Elektronenbahnen des Halogenatoms, die vom Felde des Wasserstoffkerns hervorgerufen wird, nicht ganz identisch mit der Dipollänge, doch ist leicht einzusehen, daß diese Deformation immer eine Verkleinerung des Dipolmoments bewirkt. Liefert also die klassische Formel für die Dielektrizitätskonstante eine Dipollänge, die größer ist als der aus den ultraroten Spektren entnommene Kernabstand, so ist sie zu verwerfen".

Aus dem Voranstehenden geht hervor, daß eine Entscheidung nur möglich wird, wenn der Abstand zwischen dem Wasserstoffkern und dem Schwerpunkte der resultierenden negativen Ladung des Halogenions größer ist als der halbe Kernabstand. Oder genauer gesagt: wenn man die Dipollänge und den Kernabstand bzw. mit r und R bezeichnet, muß die Ungleichung bestehen $\frac{1}{2}R<r<R$, damit eine Entscheidung möglich sein wird. Denn eine Dipollänge, welche größer als der Kernabstand ist, ist ausgeschlossen. Ist andererseits die Dipollänge kleiner als der halbe Kernabstand, so gibt nach Pauli auch die klassische Formel eine Dipollänge, welche kleiner ist als der Kernabstand. Beide Formeln führen in diesem Falle zu Ergebnissen, welche qualitativ zu erwarten sind, wodurch eine Entscheidung unmöglich gemacht wird.

Da die Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Gase nicht bekannt waren, bestand damals keine Möglichkeit für eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln. Kurz nachher teilte aber Herr Falkenhagen[1]) in einer Arbeit die Resultate von gemeinsam mit H. Weigt ausgeführten Messungen der Dielektrizitätskonstante von HCl mit. Sie finden für

$$HCl\,\mu=2{,}15\cdot 10^{-18}\ \text{C.G.S.}$$

Daraus ergibt sich für die Dipollänge, wenn man dem Elementarquantum den Wert beilegt $e=4{,}77\cdot 10^{-10}$ C.G.S.: $r=0{,}45\cdot 10^{-8}$ cm. Aus den Linienabständen des ultraroten Absorptionsspektrums findet man nach Kratzer[2])

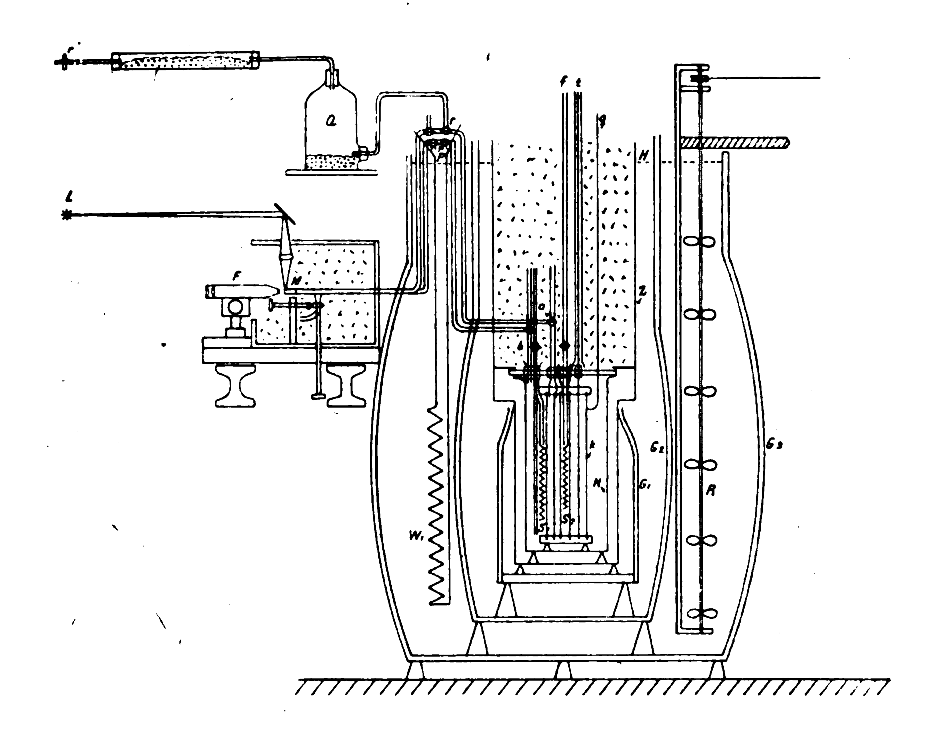
$$r=1{,}265\cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Der nach der klassischen Formel berechnete Dipolabstand ist danach wesentlich kleiner als der Kernabstand (etwa $^1/_3$ des Kernabstands). Rührt deshalb dieser große Unterschied zwischen Kernabstand und Dipollänge nicht wesentlich von Meßfehlern her, wird eine Entscheidung mit HCl nach dem Vorschlag von Pauli nicht möglich.

Unter diesen Umständen dürfte es von Bedeutung sein, die Dipollänge von HCl mittels Elektrostriktionsversuchen zu bestimmen, um diese Frage näher zu beleuchten. Im Anschluß an früher ausgeführten Elektrostriktionsmessungen mit Schwefeldioxyd[3]) wurden auch des-

1) W. Pauli, jr., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.
2) Was diesen letzteren Punkt betrifft, sei auf eine demnächst in der Zeitschr. f. Phys. erscheinende Arbeit von H. A. Kramers und W. Pauli, jr. verwiesen.

1) H. Falkenhagen, diese Zeitschr. **23**, 87, 1922.
2) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 305, 1920.
3) Diese Zeitschr. **22**, 603, 1921.



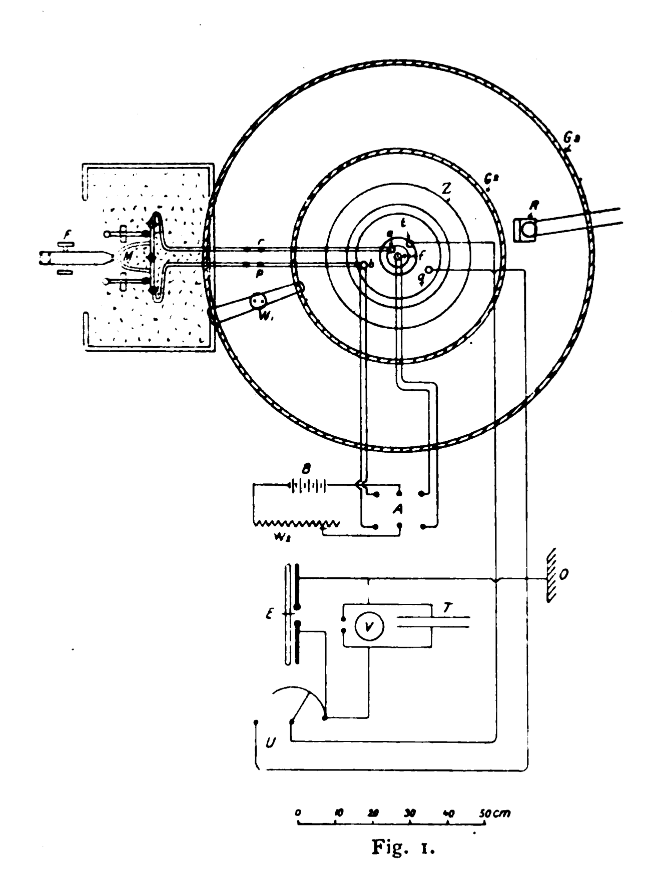


Fig. 1.

halb Messungen mit HCl ausgeführt. Es zeigte sich aber sehr schwierig, das Dipolmoment für HCl mittels Elektrostriktionsversuche zu bestimmen, auch nach Verbesserung der früher verwendeten Apparatur. Dies rührt davon her, daß dieses Gas außerordentlich leicht Feuchtigkeit aufnimmt, wodurch die elektrische Isolation ganz verdorben wird. Obgleich aber die Messungen mit HCl keine Anforderung auf große Genauigkeit Anspruch machen, dürften sie doch für die betreffende Frage Bedeutung haben.

Die Versuchsanordnung.

2. Da die Versuchsanordnung a. a. O. beschrieben ist, wird es nur nötig sein, sie hier mit besonderem Hinblick auf die vorgenommenen Verbesserungen in den Hauptzügen anzugeben.

Ein geschlossener Zylinderkondensator steht mittels eines Rohres, in welchem das Mikromanometer (Indikator) eingeschaltet ist, in Verbindung mit einem Schutzgefäß. Das Mikromanometer besteht aus einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt und kann mit Tabaksrauch gefüllt werden. Mittels ultramikroskopischer Beleuchtung werden die Partikeln in einem Mikroskop sichtbar. Die Druckzunahme, welche in der Gasmenge stattfindet, wenn man im Kondensator einen Spannungsunterschied anlegt, wird durch die Verschiebungen der Rauchpartikeln im Mikromanometer gemessen. Die ganze Apparatur (mit Ausnahme des Mikromanometers) wurde in einem großen Thermostat (von etwa 1000 Liter Rauminhalt bei diesen Messungen) angebracht, um ein möglichst großes Temperaturgleichgewicht im System zu erzielen.

In Fig. 1 sind die verschiedenen Bestandteile des ganzen Systems mit folgenden Bezeichnungen angegeben: k Zylinderkondensator, M Mikromanometer, $arMpb$ das Rohrsystem, welches den Kondensator mit dem Schutzgefäß N verbindet, t Hochspannungsleitung, q Erdleitung, F Mikroskop und L Bogenlampe. Kondensator mit Schutzgefäß sind vom Zinkgefäß Z (oben mit Baumwolle gefüllt) umgeben. G_1 und G_2 sind zwei Holzgefäße, welche Strömungen im Wasser verhindern. Der Thermostat ist bis H mit Wasser gefüllt. Das Wasser im äußeren Wassermantel wurde mittels zweier Rührer (die eine R ist in Fig. 1 eingezeichnet) in Zirkulation gebracht. Die Temperatur im äußeren Wassermantel wurde mittels elektrischer Heizung (W_1 ist eine der zwei Widerstandsspiralen), Toluolregulator und Relais wochenlang auf einer Temperatur gehalten, die nur innerhalb etwa 0,002 ^{0} C schwankte (an einem Beckmann-Thermometer konnte etwa 0,001 ^{0} C geschätzt werden). Die Verbesserung besteht wesentlich in dieser letzten Vorrichtung und darin, daß das Rohrsystem außerhalb des Thermostaten (Zuleitungen zum Mikromanometer) möglichst kurz angefertigt wurde. Wird ein schwacher elektrischer Strom (B Stromquelle, W_2 Regulierungswiderstand) durch eine der zwei Widerstandspiralen S_1 oder S_2 (im Schutzgefäß und im Kondensator) geschickt, so kann man die kleinen Temperaturunterschiede zwischen Kondensator und Schutzgefäß ausgleichen. Die Hochspannungsvorrichtung (E Influenzmaschine, V Kelvin-Voltmeter, T Leydner Flasche, U Kommutator) ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Die Versuchsergebnisse.

3. Das Chlorwasserstoffgas wurde durch Zutröpfeln von konz. H_2SO_4 in $NaCl$ (puris) dargestellt und wurde durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4, dann durch zwei Türme mit KCl und zwei Glasröhren teilweise mit P_2O_5 gefüllt geleitet. Mittels eines kleinen Überdruckes wurde das gut getrocknete Gas (bei f eingeleitet und bei r ausgeleitet) mehrere Stunden (bei den zuletzt ausgeführten Messungen während 12 Stunden) durch den Kondensator geleitet. Auch zwischen dem Dreiweghahn r und der Öffnung des Rohres (Hahn r') ist ein Reservoir (Q) teilweise mit P_2O_5 gefüllt, ein Glasrohr mit P_2O_5 und ein Turm mit KCl eingeschaltet.

Durch diese Vorsichtsmaßregel wird verhindert, daß Feuchtigkeit der Luft sich mit dem Gas im Kondensator vermischt, und bei der Öffnung des Hahnes r' bei Unterdruck im Kondensator Luft in den Kondensator einströmt[1]).

Es wurden zwei Versuchsreihen mit Chlorwasserstoffgas ausgeführt. Bei der endgültigen Versuchsreihe wurden keine Gummiverbindungen zwischen dem Gasentwicklungsapparat und der Ausströmungsöffnung r' verwendet, indem alle Verbindungsstellen zusammengeblasen oder mit Picein gut gedichtet wurden. Die ersten Versuche, welche qualitativer Natur sind, zeigten, daß die Volumenkontraktionen etwa dieselben waren wie bei den früheren Versuchen mit Schwefeldioxyd (bei denselben Spannungsunterschieden ausgeführt), d. h. daß das Dipolmoment von den Chlorwasserstoffmolekülen etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-18}$ C.G.S. ist. Es konnte leider nicht eine Zeitlang Messungen ausgeführt werden (wie mit SO_2), da der Kondensator nicht längere Zeit die Spannung erträgt. Obgleich der im Mikromanometer eingeblasene Tabaksrauch über P_2O_5 gut

1) Ein Vorversuch zeigte nämlich, daß ein Unterdruck im Kondensator nach tagelangem Stehen des Systems vorhanden war. Die Ursache dieses Unterdrucks ist aber nicht leicht zu sehen.



Tabelle.

Volumen des Kondensators $v_i = 2502 \text{ cm}^3$.
Volumen des Schutzgefäßes $v_a = 12405 \text{ cm}^3$.

Reduktionsfaktor $\gamma = \frac{v_a}{v_a + v_i} = 0{,}833 \text{ cm}^3$.

Mikrometervergrößerung $= 1{,}339 \cdot 10^{-3}$ cm/Skt.

$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg., $\alpha = 2{,}744 \cdot 10^{-24}$.

$L = 36{,}35$ cm, $R_1 = 1{,}48$ cm, $R_2 = 2{,}96$ cm, $R_3 = 3{,}18$ cm, $R_4 = 4{,}77$ cm.

$$\Delta v_{\text{korr.}} = \frac{\Delta v}{\gamma}.$$

Temperatur T (abs.)	Querschnitt des Manometers in cm²	Verschiebung l für $(v_2 - v_1)^2 = 1000$ C.G.S.		Kontraktion Δv cm³	$\Delta v_{\text{korr.}}$ cm³	Anzahl d. Beobachtungen	μ cm$^{5/2}$ g$^{1/2}$ sec^{-1}	Dipollänge r cm	Dipollänge nach Falkenhagen u. Weigt	Kernabstand cm
		Skt.	cm 10^{-2}							
292,5	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$	37,7	5,05	$1{,}94 \cdot 10^{-4}$	$2{,}33 \cdot 10^{-4}$	17	$1{,}48 \cdot 10^{-18}$	$0{,}31 \cdot 10^{-8}$	$0{,}45 \cdot 10^{-8}$	$1{,}265 \cdot 10^{-8}$

getrocknet, ehe er ins Mikromanometer eingeleitet wurde, ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß der eingeblasene Rauch Spuren von Feuchtigkeit mit sich führt, welche die Isolation verdirbt. Auch gibt vielleicht die Hahnschmierung (Adaebs lanae) etwas Wasser ab.

War der Kondensator vor Einleitung des Gases nicht infolge von früheren Versuchen verdorben, so zeigte sich stets, daß der Kondensator die Spannung auch nach Einleitung des Chlorwasserstoffgases, bis einige Messungen ausgeführt worden waren, gut hält. Die Erweiterung einer Versuchsreihe, bis genügend viele Beobachtungen ausgeführt waren, erwies sich jedoch in beiden Versuchsreihen als unausführbar, da die Isolation im Kondensator aus irgendeinem Grunde verhältnismäßig plötzlich versagte, auch spürten wir keine Verbesserung, wenn wir nachher trockenes Chlorwasserstoffgas durch das System leiteten. Der Kondensator mit Schutzgefäß wurde deshalb vor der letzten Versuchsreihe demontiert und gut gereinigt[1]).

In Fig. 2 sind die Meßresultate graphisch dargestellt.

Die Ordinaten geben die Verschiebungen l im Mikromanometer, die Abszissen die ent-

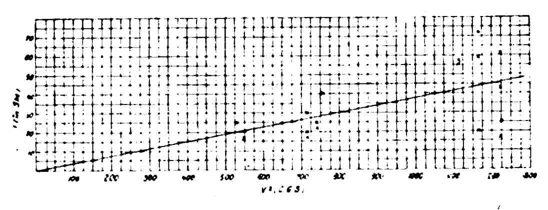


Fig. 2.

sprechenden Spannungen im Quadrat an. Die eingezeichnete Grade ist aus den Beobachtungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In der Tabelle ist daraus l für

$$(v_2 - v_1)^2 = 1000 \text{ C.G.S.}$$

berechnet.

In der Tabelle sind die für die Berechnung des Dipolmoments μ nötigen Angaben zusammengestellt. Aus Gleichung (14) a. a. O. berechnet sich dann das Dipolmoment.

$$\mu = \left[\frac{kT}{0{,}4343\,\pi L \left(\frac{1}{\log \frac{R_4}{R_3}} + \frac{1}{\log \frac{R_2}{R_1}} \right)} \frac{\Delta v}{(v_2 - v_1)^2} - \alpha \right]^{1/2} \sqrt{3kT}. \tag{14}$$

1) Bis die Isolation im Kondensator ganz versagte, wurde kein Ladungsverlust nach Anlegung der Spannung mittels des Umschalters U bei den orientierenden Versuchen beobachtet. Bei den endgültigen Versuchen dagegen wurde ein kleiner Ladungsverlust beobachtet, nachdem das Gas etwa 12 Stunden durchgeströmt hatte und der Kondensator mit Zuleitungen aufgeladen war. Da wir aber in beiden Versuchsreihen die gleichen Kontraktionen beobachtet haben (für die gleichen Spannungsdifferenzen), darf man annehmen, daß der beobachtete Ladungsverlust in der letzten Versuchsreihe keinen systematischen Fehler verursacht haben kann.

Hier gibt L die Länge des Kondensators, R_1, R_2, R_3, R_4 die Radien der Zylinder, Δv die gemessene Kontraktion an.

α ist eine Konstante, welche sich aus dem Ausdrucke der Molekularrefraktion entnehmen läßt. Was die Ausmessung vom Mikromanometer usw. betrifft, muß auf die frühere Arbeit hingewiesen werden.

Die in der Tabelle angegebenen Dipollängen

sind beide mittels Formeln berechnet, welche sich auf die klassischen Vorstellungen stützen. Nach der quantentheoretischen Formel von Pauli werden die Dipollängen etwa die Hälfte der oben angegebenen.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die nach den Elektrostriktionsversuchen bestimmte Dipollänge etwas kleiner wird als diejenige, welche aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante sich berechnen läßt. Die beiden Werte der Dipollängen sind jedenfalls wesentlich kleiner als der Kernabstand (etwa $^1/_3$ des Kernabstands[1]). Demnach wird eine Entscheidung zwischen der klassischen Formel (1) und der von Pauli abgeleiteten Formel nach Messungen mit Chlorwasserstoffgas nicht möglich.

Es wäre von Interesse, auch die Dipollänge und den Kernabstand für die übrigen Halogenwasserstoffe vergleichen zu können. Da aber die Dipollängen dieser Verbindungen, und was das Gas HJ betrifft auch den Kernabstand, nicht bekannt sind, ist eine weitere Prüfung mit zweiatomigen Molekülen zurzeit nicht möglich.

1) In dieser Verbindung dürfte es von Interesse sein zu bemerken, daß auch bei den drei mehratomigen Gasen CO_2, SO_2 und NH_3 sowie bei Wasserdampf die Dipollängen, welche sich mit Hilfe der klassischen Theorie berechnen lassen, sämtlich wesentlich kleiner sind als die gaskinetischen Moleküldurchmesser.

Christiania, November 1922.

(Eingegangen 22. Dezember 1922.)

Nachtrag zu meiner Arbeit „Dichtebestimmungen an Lösungen nebst Bestimmung der Dichteunterschiede zwischen Wasser und Wasser mit Luft gesättigt" (diese Zeitschr. 21, 529—534, 1920).

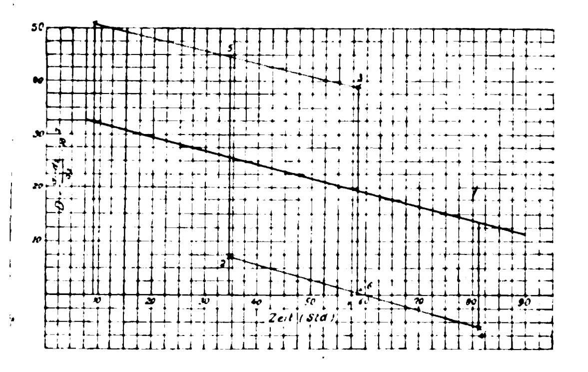
Von O. E. Frivold.

In der angegebenen Arbeit wurde die Neukonstruktion eines Apparates von A. Piccard und E. Cherbulicz für Dichtebestimmungen von Lösungen beschrieben. Nebenbei wurden auch die Resultate angegeben, welche bei der Bestimmung des Dichteunterschiedes zwischen reinem und mit Luft gesättigtem Wasser erhalten wurden. Da aber die Tabelle IV der erwähnten Arbeit, was die Zeitangaben betrifft, nicht vollständig ist, und da auch das Berechnungsverfahren nur kurz besprochen ist, halte ich es für notwendig, diese Frage näher zu erörtern.

Die benutzte Methode beruht auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren. Was die Einzelheiten betrifft sei auf die früher veröffentlichte Arbeit hingewiesen, wo die Apparatur und ihre Verwendung eingehend beschrieben ist. Nur die Tabelle IV dieser Arbeit soll hier mit vervollständigten Zeitangaben erneut wiedergegeben werden.

Hier gibt d_1 die Dichte der Flüssigkeit auf der linken, d_2 die Dichte auf der rechten Seite des U förmigen Rohres an. Die vier angegebenen Messungen wurden, wie aus der Tabelle hervorgeht, abwechselnd mit luftfreiem H_2O und mit luftgesättigtem H_2O auf der linken Seite des U förmigen Rohres ausgeführt.

Außerdem wurden die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Messungen, wie die Tabelle zeigt, etwa gleich groß gewählt. Unter diesen Umständen besteht die Möglichkeit, den systematischen Fehler, dessen Ursache früher näher diskutiert wurde, und welcher sich, wie die Tabelle zeigt, stark bemerkbar macht, zu eliminieren.



Wir tragen die Resultate der Tabelle IV in ein Diagramm ein, in dem die Abszissen die Zeit, die Ordinaten die Größe

$$D = \frac{d_1 - d_2}{d_2} \cdot 10^7$$

darstellen. Die 4 Meßresultate werden dann

Tabelle IV.

Nr.	Zeit		$D = \frac{d_1 - d_2}{d_2} \cdot 10^7$	Temp. des H_2O während Sättigung mit Luft	Anmerkung
	Datum	Uhr vorm.			
1	3,3	$9^h\,10^m$	+ 50,6	15,6	Links luftfreies H_2O.
2	4,3	$10^h\,37^m$	+ 6,95	15,7	Links H_2O mit Luft gesättigt.
3	5,3	$10^h\,25^m$	+ 38,8	15,5	Links luftfreies H_2O.
4	6,3	$8^h\,45^m$	— 6,2	15,6	Links H_2O mit Luft gesättigt.

durch die Punkte 1, 2, 3 und 4 repräsentiert. Wären die Messungen vom systematischen Fehler befreit, so würden die Punkte 1, 2, 3 und 4 in gleich großen Abständen von der Abszissenachse, aber abwechselnd ober- und unterhalb derselben gruppiert sein. Ist aber die Bedingung erfüllt, daß der Einfluß des systematischen Fehlers zeitlich konstant ist oder linear zu- oder abnimmt, so kann man den gesuchten Dichteunterschied aus den Beobachtungsdaten in der Tabelle IV dennoch bestimmen.

Bei den Messungen 1 und 3 addiert sich der Einfluß des systematischen Fehlers zu dem zu bestimmenden Dichteunterschied, im Falle 2 und 4 mißt man dagegen die Differenz dieser zwei Größen. Wir betrachten erst die Bestimmung von D, welche sich aus den drei ersten Messungen ableiten läßt. Unter der Voraussetzung, daß sich der systematische Fehler zeitlich linear ändert, wird es einleuchtend, daß für die Zeit, zu der die Messung 2 ausgeführt wurde, die Ordinate des Punktes 5 die Summe vom Dichteunterschiede und systematischen Fehler darstellt. Da die Differenz dieser zwei Größen durch den Punkt 2 bestimmt ist, gibt die Strecke 2,5 dann den doppelten gesuchten Dichteunterschied an. In ganz entsprechender Weise entnimmt man aus der graphischen Darstellung mittels der drei letzten Messungen 2, 3 und 4 den doppelten Dichteunterschied aus dem Abstande 3,6. Durch direkte Ausmessung bekommt man auf diese Weise für D bzw. $18{,}75 \cdot 10^{-7}$ und $19{,}15 \cdot 10^{-7}$. Der Mittelwert wird also $18{,}95 \cdot 10^{-7}$. Früher wurde mittels der arithmetischen Rechnung, die im Prinzip auf dasselbe hinausläuft, wie die hier besprochene graphische Methode, $19{,}04 \cdot 10^{-7}$ als Mittelwert gefunden.

Wie erwähnt ist die lineare Änderung des Einflusses des systematischen Fehlers mit der Zeit eine notwendige Voraussetzung dafür, daß das hier verwendete Berechnungsverfahren des Dichteunterschiedes einwandfrei ist. Was die Frage der Richtigkeit dieser Voraussetzung betrifft, so sei folgendes bemerkt.

Wenn es überhaupt möglich ist, eine Linie in der Weise in dem Diagramm einzuzeichnen, daß die Ordinatenstücke zwischen dieser Linie und den Punkten 1, 2, 3 und 4 gleich groß sind, so ist die geforderte Bedingung erfüllt. Die Ordinaten dieser Grade geben dann für jeden Zeitpunkt den Einfluß des systematischen Fehlers an, und der gesuchte Dichteunterschied ist durch die oben erwähnten gleich großen Ordinatenstücke bestimmt. Fig. 1 zeigt nun, daß dies in der Tat möglich ist[1]).

In der angegebenen Arbeit wurde außerdem auf drei Korrektionen aufmerksam gemacht. „Die eine Korrektion beruht darauf, daß die Temperatur in dem Gefäß a_2 im allgemeinen nicht die gleiche ist wie in den Röhren A, B" (S. 533 der angegebenen Arbeit). Da aber der Apparat in einem Kellerraume aufgestellt wurde, wo nur ganz kleine Temperaturdifferenzen vorhanden waren, wird diese Korrektur nicht merkbar.

„Die zwei anderen Korrekturen rühren davon her, daß der Luftdruck sich an der Oberfläche beim Heben oder Senken des Gefäßes a_2 ändert, und daß die von dem in das Gefäß eintauchenden Rohr verdrängte Flüssigkeitsmenge beim Heben oder Senken sich verändert". Ich möchte hierzu nur hinzufügen, daß die zwei letzten Korrekturen einander entgegenwirken, und daß sie sich im gegebenen Falle durch geeignete Dimensionierung des Gefäßes a_2 und des in dasselbe eintauchenden Rohres kompensieren.

1) Es ist natürlich unbefriedigend, daß ein systematischer Fehler die Messungen so stark beeinflußt, wie es aus der Tabelle und der Figur hervorgeht, um so mehr als die Möglichkeit bestand, diesen Fehler jedenfalls größtenteils zu beseitigen; diese Untersuchung konnte damals jedoch aus äußeren Gründen nicht weitergeführt werden.

Christiania, im November 1922.

(Eingegangen 22. Dezember 1922.)

Das Verhalten der Maßstäbe in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von W. Cauer.

Einstein hat in seiner „Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie" 1916 durch das Beispiel des rotierenden Bezugssystems auf die Notwendigkeit der nichteuklidischen Geometrie in der Relativitätstheorie hingewiesen. Gegen die dortige Fassung des Beweises ist ein Einwand möglich. Die Ausmessung eines bloß gedachten Kreises von zwei verschiedenen Bezugssystemen aus hat keinen physikalischen Sinn. Mißt man aber z. B. den Umfang einer ruhenden Metallscheibe mit rotierenden Maßstäben, so liefert das keinen Anhalt für die Geometrie der in Rotation versetzten Scheibe. Sie könnte von den auftretenden Spannungen, d. h. vom Material abhängen. Tatsächlich handelt es sich um eine Eigenschaft von Maßstäben allein, deren Bedeutung in folgendem Gedankenexperiment besonders hervortritt. Speichen und Kranz eines Rades seien aus starren Stäben (Maßstäben) zusammengesetzt; die Stäbe mögen unverbunden aneinander stoßen. Das gegen ein Inertialsystem in Rotation gebrachte Rad

wird dann nach der speziellen Relativitätstheorie am Umfange zwischen den einzelnen Stäben Lücken aufweisen.

Vor einer Berechnung des Umfangs muß genau definiert werden, welcher physikalische Sinn mit dem Begriff Streckengeometrie zu verbinden ist. Es soll darunter ein durch Anlegen von Maßstäben ohne Benutzung weiterer Hilfsmittel feststellbarer metrischer (Riemannscher) Zusammenhang zwischen den Koordinaten eines irgendwie bewegten Systems materieller Punkte verstanden werden. Vorbedingung einer Streckengeometrie ist also die Möglichkeit starrer Verbindungen zwischen den betrachteten materiellen Punkten zu einem starren Gerüst. Der durch v. Laue geführte Beweis der Unmöglichkeit eines starren Körpers[1]) in der Relativitätstheorie zeigt, daß sich ein derartiges Gerüst nicht streng, sondern nur mit beliebiger Annäherung durch Ausschaltung störender Einflüsse realisieren läßt. Wenn nun ein System materieller Punkte Streckengeometrie besitzt, so fragt es sich, welche Beziehung zwischen ihr und der Weltgeometrie, d. h. dem Verhalten von Eigenzeit messenden Uhren oder Lichtsignalen, besteht. Existiert für das starre Gerüst ein statisches Ruhesystem $\left(g_{i4}=0,\ \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^4}=0\right)$, so ist eine solche Beziehung dadurch eindeutig gegeben, daß der räumliche Teil des Weltlinienelementes die Streckengeometrie darstellt. Dieser Fall liegt aber gerade bei dem gegen ein Inertialsystem mit konstanter Geschwindigkeit rotierenden Bezugskörper nicht vor. Gilt nämlich in einem ersten Koordinatensystem das euklidische Linienelement

$$ds^2 = dr'^2 + r'^2 d\varphi^2 + dz'^2 - c^2 dt'^2,$$

so soll als Bewegungsgesetz für materielle Punkte $r=r'$, $z=z'$, $\vartheta=\varphi-\omega t'$ vorgeschrieben sein. Zwischen ihnen sind offenbar starre Verbindungen möglich, da die Bewegung stationär ist. Mit $t=t'$ lautet das Linienelement für das rotierende Bezugssystem

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + dz^2 + 2r^2\omega\, d\vartheta\, dt - \\ - (c^2-\omega^2 r^2)\, dt^2.$$

Es existiert für die rotierenden materiellen Punkte kein statisches Ruhesystem, weil ihre Weltlinien kein Normalensystem bilden.

Eine Streckengeometrie invariant zu definieren, genügt jedoch nicht. Sie hat nur physikalische Bedeutung, wenn ihre Maßform sich durch Maßstäbe ermitteln läßt. Wir müssen daher vor allem über das Verhalten der Maßstäbe im klaren sein. Hilbert schreibt in den „Grundlagen der Physik" (2. Mitteilung) dem Maßstab die Eigenschaft zu, räumliche Weltlinienelemente zu messen, ganz analog, wie eine Uhr, welche Eigenzeit zeigt, zeitliche Weltlinienelemente mißt. Der Maßstab ist nach ihm in gleicher Weise wie die Uhr geeignet, die g_{ik} zu bestimmen, keines der beiden Instrumente erscheint vor dem andern bevorzugt. Dieser allgemeingültig postulierte Zusammenhang zwischen dem Verhalten von Maßstäben und Uhren läßt sich mit dem im besonderen Falle des statischen Feldes oben erwähnten Zusammenhange logisch nicht vereinen und widerspricht der physikalischen Beschaffenheit der wirklichen Maßstäbe.

Im Gegensatz zu Hilbert und den italienischen Mathematikern, die sich mit dem stationären Feld $\left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial x^4}=0\right)$ befassen, gehen wir von dem Postulat aus: ein Maßstab besitzt die für ihn charakteristische Eigenschaft, daß die Weltlinien seiner Endpunkte äquidistant sind[1]). Ihr Abstand ist nach Definition die Länge des Maßstabes. Die erwähnte Beziehung zwischen Strecken- und Weltgeometrie im statischen Felde ist auf diese Weise axiomatisch begründet. In einem beliebigen Felde denken wir uns jetzt einen Bezugskörper durch eine stetig bewegte dreifach unendliche Schar von Koordinatenuhren mit stetig verteilten veränderlichen Ganggeschwindigkeiten realisiert. Jede Uhr sei durch drei räumliche Koordinaten individualisiert, ihre Zeigerstellung gebe die vierte Koordinate des jeweils koinzidierenden Punktereignisses an. Der Abstand der Weltlinien zweier benachbarter Koordinatenuhren läßt sich nun nicht nur im statischen Fall, sondern immer durch eine quadratische Form der räumlichen Koordinatendifferentiale ausdrücken, welche die lokale Geometrie in einem zu den Weltlinien senkrechten dreidimensionalen Flächenelemente darstellt — wenn der Ausdruck „Geometrie eines Flächenelementes" erlaubt ist —, und in der nur die g_{ik} vorkommen. Die Aufgabe ist gleichbedeutend damit, die g_{i4} in irgendeinem Weltpunkt x_1, x_2, x_3, x_4 durch eine geeignete Transformation der Zeit zum Verschwinden zu bringen. Hierzu genügt bloßes Verstellen der Koordinatenuhren nach der Vorschrift

$$x_4 = x'_4 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3.$$

Damit wird

$$ds^2 = (g_{ik} + 2\alpha_k g_{i4} + \alpha_i\alpha_k g_{44})\, dx^i dx^k + \\ + (g_{i4} + \alpha_i g_{44})\, dx^i dx'^4 + g_{44}\, dx'^{42},$$

so daß man

$$\alpha_i(x_1, x_2, x_3, x_4) = -\frac{g_{i4}}{g_{44}}$$

1) Diese Zeitschr. 12, 85, 1911.

1) Vgl. hierzu den starren Körper von Born, Ann. d. Phys. 30, 1, 1909.

zu wählen hat. Die Elimination liefert die gesuchte quadratische Form[1])

$$d\sigma^2 = \left(g_{ik} - \frac{g_{i4}\,g_{k4}}{g_{44}}\right) dx^i dx^k =$$

$$= a_{ik} dx^i dx^k\,, \quad a_{ik} = \frac{g_{ik} - g_{i4}\,g_{k4}}{g_{44}} \quad (i, k = 1, 2, 3).$$

Diese quadratische Form kann man auch in folgender Weise herleiten, worauf mich Herr Professor v. Laue aufmerksam machte. Sei dx die Weltlinienrichtung, δx der senkrechte Verbindungsvektor benachbarter Weltlinien, $\delta_1 x$ ein beliebiger Verbindungsvektor. Dann gilt $\delta x^i = \delta_1 x^i$, $dx^i = 0$ $(i = 1, 2, 3)$, $g_{ik}\delta x^i dx^k = 0$ oder $g_{i4}\delta x^i dx^4 + g_{44}\delta x^4 dx^4 = 0$, daher

$$\delta x^4 = -\frac{g_{i4}\,\delta x^i}{g_{44}}$$

und das Quadrat des gesuchten Abstandes

$$d\sigma^2 = \sum_1^4 g_{ik}\delta x^i \delta x^k = \sum_1^3 \left(g_{ik} - \frac{g_{i4}\,g_{k4}}{g_{44}}\right) \delta x^i \delta x^k.$$

Nach der Herleitung verhält sich $d\sigma^2$ natürlich kovariant zu ds^2 bei der Transformationsgruppe $x'_i = f_i(x_1, x_2, x_3)$ $(i = 1, 2, 3)$, $x'_4 = f_4(x_1, x_2, x_3, x_4)$, wie man sich auch durch Ausrechnen überzeugen kann. Nur wenn für einen materiellen Punkt des Bezugskörpers $\frac{\partial a_{ik}}{\partial x^4} = 0$ ist, läßt sich für ihn $d\sigma^2$ allein mit dem Maßstab bestimmen, ganz analog, wie man nach Hilbert l. c., die Weltgeometrie mit einer Eigenzeit zeigenden Uhr messen kann. Denn nur dann sind starre Verbindungen zwischen den umgebenden Punkten herstellbar. (Nimmt man Lichtsignale zu Hilfe, so läßt sich allerdings $d\sigma^2$ durch „gleichzeitige" Ablesung an den Enden des Maßstabes messen. Dies kommt aber einer rechnerischen Ermittlung der Form $d\sigma^2$ aus ds^2 gleich, da, wie noch gezeigt werden wird, Maßstäbe und Lichtsignale zur Messung der Weltgeometrie ausreichen). Für den ganzen Bezugskörper ist $\frac{\partial a_{ik}}{\partial x^4} = 0$ z. B. bei der rotierenden Scheibe erfüllt, die zu Anfang betrachtet wurde. Hier erhält man

$$d\sigma^2 = dr^2 + \frac{r^2 d\vartheta^2}{1 - \left(\frac{\omega r}{c}\right)^2}$$

als Streckengeometrie. Es muß betont werden, daß dies nicht die Geometrie einer Fläche $x_4 = \text{const}$ darstellt. Das ist nur der Fall, wenn die Bahnkurven der Punkte des Bezugskörpers (Koordinatenuhren) ein Normalensytem bilden[1]). Wenn $\frac{\partial a_{ik}}{\partial x^4} \neq 0$, kann man dagegen schon nicht mehr einen aus starren Stäben bestehenden mit Diagonalversteifungen versehenen Würfel an dem materiellen Punkt befestigen, obgleich das immer mit einem starren Tetraeder möglich ist.

Das Verhalten der Maßstäbe liefert einen Gesichtspunkt für die Wahl der Bezugskörper. Bevorzugt sind diejenigen Bezugskörper, die ein starres Gerüst bilden, wenn solche existieren. Andernfalls lassen sich doch in den praktisch vorkommenden Feldern stets Bezugskörper wählen, die wenigstens näherungsweise starr sind. Solche, die streng genommen Streckengeometrie besitzen, also bevorzugt sind, gibt es im statischen und im stationären Feld, aber nicht nur in diesen.

Im folgenden soll auf Grund des Axioms über die Maßstabsbeschaffenheit die Brauchbarkeit eines starren Stabes, an dessen Enden Spiegel befestigt sind, als Eigenzeit messende Lichtuhr nachgewiesen werden. Hin- und Rückgang eines Lichtsignals werden im Weltraum durch einen Nullvektor $\delta_1 x$ von der Weltlinie des ersten Spiegels bis zur Weltlinie des zweiten Spiegels und einen Nullvektor $\delta_2 x$ von der Weltlinie des zweiten Spiegels bis zu der des ersten abgebildet. Man hat

$$\delta_1 x^i = -\delta_2 x^i = \delta x^i \quad (i = 1, 2, 3);$$

für den ersten Spiegel beträgt der Zeitzuwachs bis zum Wiedereintreffen des Lichtsignals

$$dx^4 = \frac{c\,d\tau}{\sqrt{-g_{44}}} = \delta_1 x^4 + \delta_2 x^4,$$

ferner ist

$$g_{ik}\delta x^i \delta x^k + 2 g_{i4}\delta x^i \delta_1 x^4 + g_{44}\delta_1 x^{4^2} = 0$$

oder

---

1) Weyl, Ann. d. Phys. 54, 126, 1917.

1) Hierfür ist notwendig und hinreichend, daß der Rang der Matrix

$$\left\| \begin{matrix} g_{14} & g_{24} & g_{34} & g_{44} \\ 0 & g_{14,2} & g_{14,3} & g_{14,4} \\ g_{24,1} & 0 & g_{24,3} & g_{\;4,4} \\ g_{34,1} & g_{34,2} & 0 & g_{34,4} \\ g_{44,1} & g_{44,2} & g_{44,3} & 0 \end{matrix} \right\| \qquad \left(g_{i4,k} = \frac{\partial g_{i4}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{k4}}{\partial x^i}\right)$$

kleiner als 3 ist. Die Weltlinien des Bezugskörpers lassen sich nämlich als Kraftlinien eines Vektors P auffassen, dessen kovariante Komponenten im gegebenen Koordinatensystem $g_{14} \ldots g_{44}$ lauten. Es existiert aber dann und nur dann ein integrierender Faktor λ, so daß $\lambda P_i dx^i = d\varphi$, wenn der Rang der Matrix

$$\left\| \begin{matrix} P_1 & P_2 & P_3 & P_4 \\ 0 & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & 0 & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & 0 & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & 0 \end{matrix} \right\| \qquad \left(P_{ik} = \frac{\partial P_i}{\partial x^k} - \frac{\partial P_k}{\partial x^i}\right)$$

kleiner als 3 ist (vgl. z. B. E. v. Weber, Vorl. üb. d. Pfaffsche Problem).

$$\delta_1 x^4 = -\frac{g_{i4}\delta x^i}{g_{44}} + \\ + \sqrt{-\frac{1}{g_{44}}}\sqrt{\left(g_{ik} - \frac{g_{i4}g_{k4}}{g_{44}}\right)\delta x^i \delta x^k},$$

$$g_{ik}\delta x^i \delta x^k - 2 g_{i4}\delta x^i \delta_2 x^4 + g_{44}\delta_2 x^{4^2} = 0$$

oder

$$\delta_2 x^4 = +\frac{g_{i4}\delta x^i}{g_{44}} + \\ + \sqrt{-\frac{1}{g_{44}}}\sqrt{\left(g_{ik} - \frac{g_{i4}g_{k4}}{g_{44}}\right)\delta x^i \delta x^k}.$$

Das Vorzeichen der Wurzel ist wegen der Hilbertschen Bedingung $|g_{ik}| > 0$ positiv zu nehmen, damit $\delta_1 x^4 > 0$ und $\delta_2 x^4 > 0$ wird. Man erhält so

$$\delta\tau = \frac{2\sqrt{a_{ik}\delta x^i \delta x^k}}{c}.$$

Wegen der Unveränderlichkeit von $a_{ik}\delta x^i \delta x^k$ ist damit der gewünschte Nachweis geführt.

Schließlich läßt sich noch die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Richtung des ausgesandten Lichstrahls in jedem Falle zeigen. Wir betrachten jetzt nur den Hinweg $\delta_1 x$ des Lichtes von einem bis zum andern Ende eines starren Stabes. Die Lichtgeschwindigkeit $\frac{d\sigma}{d\tau}$ wird invariant so definiert, daß

$$d\sigma = \sqrt{a_{ik}\delta x^i \delta x^k}$$

und $d\tau$ die zwischen Aussendung und Ankunft des Lichtsignals vom zweiten Endpunkt des Stabes zurückgelegte Eigenzeit bedeutet. Der Zeitpunkt der Lichtaussendung für den zweiten Endpunkt wird hierbei durch einen die Weltlinien der Endpunkte verbindenden senkrechten Vektor δx bestimmt. Für den zweiten Endpunkt ist dann

$$d x^4 = \frac{c\, d\tau}{\sqrt{-g_{44}}} = \delta_1 x^4 - \delta x^4,\; d x^i = 0\; (i = 1, 2, 3).$$

Aus

$$g_{ik} d x^i \delta x^k + g_{i4}(d x^i \delta x^4 + \delta x^i d x^4) + \\ + g_{44} d x^4 \delta x^4 = 0$$

folgt

$$\delta x^4 = -\frac{g_{i4}\delta x^i}{g_{44}},$$

daher ist stets $\frac{d\sigma}{d\tau} = c$, was bewiesen werden sollte. Hiermit wird nur die Gültigkeit der speziellen Relativitätstheorie im Unendlichkleinen bestätigt, ohne das Koordinatensystem zu spezialisieren. Die von dieser vorausgesetzte Eigenschaft der Maßstäbe ist eben ein Sonderfall der hier postulierten Eigenschaft.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß schon Kottler das Unbefriedigende in dem Einsteinschen Beweis für die Notwendigkeit, die Euklidizität unseres Raumes aufzugeben, bemerkt hat, ohne jedoch die Frage genügend aufzuklären[1]). Herglotz[2]) diskutiert im Sonderfall euklidischer Weltgeometrie vollständig die Kinematik der hier als bevorzugt bezeichneten Bezugskörper; bei ihm findet sich zuerst die Form $d\sigma^2$. Weyl bestimmt die räumliche Geometrie rechnerisch aus dem Verhalten von Lichtsignalen, nicht durch Maßstäbe[3]). Auch Mie[4]) nimmt einen von dem hier Ausgeführten abweichenden Standpunkt ein. Er sieht das Schwerefeld als unabhängig von Maßstäben und Uhren gegeben an.

Zusammenfassung.

Auf Grund eines Axioms werden allgemeingültige Beziehungen zwischen Streckengeometrie und Weltgeometrie in der allgemeinen Relativitätstheorie angegeben und damit die widerspruchsvollen und unvollständigen Aussagen aufgeklärt, die sich hierüber in der Literatur finden. Ferner wird nachgewiesen, daß die Lichtgeschwindigkeit, wenn sie invariant definiert wird, nie von der Richtung des ausgesandten Lichtstrahls abhängt, und zugleich gezeigt, daß die ursprüngliche physikalische Bedeutung der Weltmetrik wie in der speziellen Relativitätstheorie in dem charakteristischen Verhalten von Maßstäben und Lichtsignalen erblickt werden kann. Während nämlich die Gravitationswirkungen des g-Feldes für sich nicht genügen, es zu messen, leistet dies prinzipiell die Lichtuhr.

Bemerkung bei der Korrektur: Auf die Arbeiten von Kottler „Rotierende Bezugssysteme in einer Minkowskischen Welt"[5]), die zum Teil denselben Gegenstand behandeln, wurde ich erst nach der Einsendung des Manuskriptes aufmerksam gemacht.

1) Ann. d. Phys. **56**, 459, 1918.
2) Ann. d. Phys. **31**, 393, 1910.
3) l. c. und „Raum, Zeit, Materie", 4. Aufl., S. 207.
4) Ann. d. Phys. **62**, 46, 1920.
5) Diese Zeitschr. **22**, 274 u. 480, 1921.

(Eingegangen 11. Januar 1923.)

Über die Anwendung einer Beleuchtungsazimutblende bei koaxialer Dunkelfeldbeleuchtung.

Von A. Szegvári.

(Mit Tafel V.)

Die verschiedenen Methoden der Dunkelfeldbeleuchtung kann man, wenn man von der erzielten Lichtstärke absieht, in zwei Gruppen einteilen; erstens in solche, bei denen das Objekt nicht von jedem Azimut, sondern nur einseitig beleuchtet wird; zweitens in solche, bei denen die Beleuchtung allseitig, also von jedem Azimut gleichmäßig erfolgt. „Azimut" nennt man eine Richtung, die senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes steht; es wird bestimmt durch den Winkel, den eine durch diese Richtung und die optische Achse gehende Ebene mit einer bestimmten, ebenfalls durch die optische Achse gehenden Bezugsebene einschließt.

Systeme mit einseitiger Beleuchtung sind z. B. diejenigen von Siedentopf und Zsigmondy (Spaltultramikroskop), Cotton und Mouton, und das Immersionsultramikroskop von Zsigmondy. Obzwar diese, wohl in erster Linie das Spaltultramikroskop, viel geleistet haben, war man doch bestrebt, eine wirksame koaxiale Dunkelfeldbeleuchtung zu schaffen, bei der die Beleuchtung des Objektes von jedem Azimut, also allseitig, erfolgt. Die Paraboloidkondensoren von Wenham, Siedentopf, der lichtstärkere Kardioidkondensor von Siedentopf, der Spiegelkondensor von Ignatowsky und etliche andere, waren die Resultate dieser Bestrebungen.

Der Grund, warum man allseitige Beleuchtung anzuwenden bestrebt war, lag teilweise in einer eigentümlichen Wirkung der einseitigen Beleuchtung, die als „Azimutfehler" bezeichnet wurde. Die Theorie des letzteren hat Siedentopf[1]) gegeben. Kurz gefaßt besteht sie darin (wenn wir von den Polarisationsverhältnissen des Lichtes absehen), daß ein ultramikroskopisches Element, welches in einer Richtung bevorzugte Ausmaße hat, — so z. B. ein Stäbchen, welches im Querschnitt ultramikroskopisch, aber der Länge nach mikroskopisch ist, — nicht in jede Richtung Licht abbeugt. Wie Siedentopf bei solch einem Stäbchen zeigte, befindet sich abgebeugte Intensität nur auf einem Kegelmantel, dessen Achse die Längsausdehnung des beleuchteten Elementes, und dessen Erzeugende der Beleuchtungsstrahl selber ist.

Wenn z. B. so ein Stäbchen oder eine Grenzfläche parallel mit den beleuchtenden Strahlen

1) Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 29, 1, 1912.

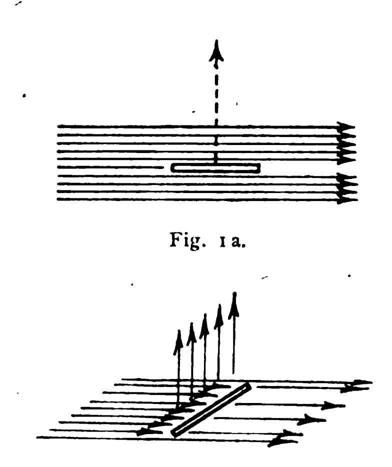


Fig. 1a.

Fig. 1b.

gerichtet ist, und wir beobachten, wie im Spaltultramikroskop senkrecht zu den beleuchtenden Strahlen (Fig. 1a), so werden die vorerwähnten Objektelemente unsichtbar sein. (In diesem speziellen Falle werden sie überhaupt in keine Richtung Licht abbeugen.) Drehen wir nun das Stäbchen um eine Achse, die mit der Beobachtungsrichtung parallel ist, so wird das Stäbchen von einer bestimmten Stellung an aufleuchten und erhält seine größte Helligkeit, wenn es zur Strahlrichtung senkrecht steht[1]) (Fig. 1b).

Dieses Verhalten könnte zu vielen Irrtümern bei der Deutung des mikroskopisches Bildes Anlaß geben[2]), die bei allseitiger Beleuchtung — z. B. der des Kardioidkondensors —, ausgeschaltet sind.

Nun könnte aber die Tatsache, daß das Verhalten von Objektelementen mit einem bevorzugten Ausmaß bei der Dunkelfeldbeleuchtung vom Azimut der Beleuchtungsstrahlen abhängt, dazu dienen, um sich grade hierdurch von ihrem Vorhandensein zu überzeugen, oder um sich von ihrer Verteilung, Häufigkeit, Richtung usw. im untersuchten Objekte auf eine einfache Weise zu unterrichten. Dazu ist es aber nicht genügend, daß man das Objekt von einem Azimut aus beleuchtet, wie es z. B. im Spaltultramikroskop geschieht[3]). Man muß vielmehr dem Beleuchtungsazimut jede beliebige Richtung geben können; erstens, um den Azimuteffekt — wie man den Azimutfehler vielleicht richtiger nennen kann — in jeder Richtung beobachten zu können; zweitens, um sich zu überzeugen, inwiefern ein beobachteter Azimut-

1) Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 24, 104, 1907.
2) Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 25, 424, 1909.
3) Kruyt, Kolloid-Zeitschr. 19, 161, 1916.

effekt überhaupt als ein solcher anzusprechen ist, was im Spaltultramikroskop, wo das Beleuchtungsazimut unveränderlich ist, ja überhaupt nicht zu entscheiden ist. Aus letzterem Grunde wäre es ferner erforderlich, die einseitige Beleuchtung mit der allseitigen bei der Untersuchung leicht und einfach abwechseln zu können.

Diesen Forderungen kann man nun auf folgende einfache Weise Genüge leisten. Den Kondensoren für koaxiale allseitige Dunkelfeldbeleuchtung, z. B. dem Kardioidkondensor, wird ein paralleles Strahlenbündel zugeführt. Dieses Strahlenbündel tritt durch eine ring- oder kreisförmige Blende in den Kondensor ein. Jedem Teil dieser Blende entsprechen Strahlen von einem bestimmten Azimut im Lichtkegel, den der Kondensor erzeugt, und dessen Spitze im zu untersuchenden Objekt liegt. Werden nun gewisse Teile dieser Öffnung abgeblendet, bzw. freigelassen, so werden im Beleuchtungskegel nur Strahlen von einem gewissen Azimut vorhanden sein.

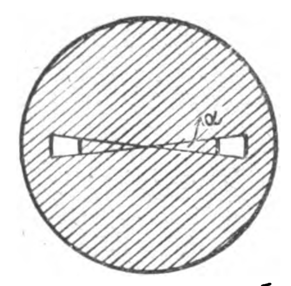


Fig. 2a.

Zu diesem Zwecke setzt man eine Blende von der Form[1]) Fig. 2a in den Strahlengang vor den Kondensor; man befestigt sie am einfachsten drehbar um die optische Achse in dem unteren Teil der Kondensorfassung (siehe die schematische Fig. 2b). In der Figur sind die Blenden A und B perspektivisch, der Kondensor (Kardioid) im Durchschnitt angedeutet. B ist die im Kardioidkondensor vorhandene Ringblende.

Siedentopf machte bereits vor einigen Jahren auf die Wirksamkeit einer derartigen Blende aufmerksam, gelegentlich eines mikroskopischen Planktonpräparates, das er mit einem Abbeschen Kondensor beleuchtete[2]).

Diese Blende wirkt nun als Beleuchtungs-Azimutblende; das Objekt erhält nur Strahlen von solchen Azimuten, die durch Größe und Lage des Winkels α bestimmt sind (Fig. 2a).

Man bekommt also streng genommen nicht aus einer einzigen Richtung, sondern von einem beschränkten Winkelbereich α aus Licht aufs Objekt. Je kleiner man diesen Winkel α wählt, umso reiner tritt der Azimuteffekt auf, aber

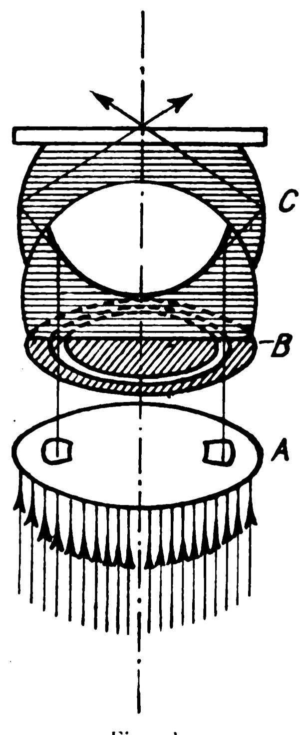


Fig. 2b.

umso kleiner ist auch die Lichtstärke. Ferner beleuchtet man so eigentlich mit zwei Azimutbereichen, die um 180° voneinander getrennt sind; hierdurch wird der Azimuteffekt nicht verschlechtert, wohl aber die Lichtstärke verdoppelt.

Es seien nun einige Anwendungsmöglichkeiten der Azimutblende aufgezählt.

1. Die Untersuchung der Stäbchensole wird sehr erleichtert und ihre Erkennung als solche vereinfacht. Besonders schön zeigt dies das Vanadinpentoxydsol[1]), auf welches in dieser Beziehung im weiteren noch zurückgekehrt werden möge. Fig. 3 zeigt das Bild des Vanadinpentoxydsols bei 200 facher linearer Vergrößerung mit dem Kardioidkondensor; Fig. 4 u. 5 zeigen die Aufnahmen derselben Stelle des Präparates, aber mit vor dem Kardioid geschalteter Azimutblende. Es steht die Azimutblende in

1) Der Ausschnitt der Azimutblende in Fig. 2a ist so gestaltet, daß sie zum Kardioid paßt; zu anderen Kondensoren würde eine, nur wenig von der obigen Form abweichende Azimutblende passen.

2) Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **25**, 424, 1909.

1) Siehe Diesselhorst, Freundlich u. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 453; Diesselhorst u. Freundlich, diese Zeitschr. **16**, 422, 1915.

Fig. 4 senkrecht zu ihrer Stellung bei der Aufnahme von Fig. 5.

In jeder dieser beiden Aufnahmen sieht man nur diejenigen Stäbchen hell, die senkrecht zur Beleuchtungsrichtung liegen, und zwar in einem kleinen Winkelbereich um diese Senkrechte herum. Man sieht, daß in Fig. 5 (Taf. V) gerade diejenigen Stellen hell sind, die in Fig. 4 (Taf. V) völlig dunkel erscheinen und umgekehrt. Aus diesem Verhalten kann man viele Annahmen über die Konstitution des Vanadinpentoxydsols bestätigen, und auch vielleicht neue Schlüsse ziehen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Untersuchung, ob Gele oder Niederschläge Stäbchen oder auch scheibchenartige Teilchen enthalten, oder aus ihnen aufgebaut sind, wird ermöglicht, selbst dann, wenn es aus dem sonstigen mikroskopischen oder ultramikroskopischen Bild nicht zu erkennen wäre. Denn so ein Teilchen muß sich, wenn es bei einer Stellung der Azimutblende hell war, durch eine gewisse Verdrehung der letzteren verdunkeln, aus Gründen, die bereits angeführt wurden. So kann man sich z. B. von den Teilchen, die das Koagel eines alten Eisenoxydsoles aufbauen, feststellen, daß sie bei Drehung der Azimutblende „auslöschen", — also in einer Richtung ein bevorzugtes Ausmaß haben müssen.

Sind sehr lichtschwache Stäbchen oder Scheibchen neben viel isometrischen (und isotropen) Objekten vorhanden, die keinen Azimuteffekt zeigen, so ist die Erkennung der ersteren bei Anwendung der Azimutblende dadurch erleichtert, daß die Stäbchen oder Scheibchen, die gerade bei dem zufälligen Beleuchtungsazimut sichtbar sind, mit fast der völligen Intensität leuchten wie ohne Anwendung der Azimutblende; sämtliche übrigen Elemente des Objektes erscheinen aber wesentlich dunkler, da sie ja jetzt nur von einem kleinen Azimutbereich kommendes Licht abbeugen, während sie ohne Azimutblende Licht, welches von jedem Azimut kommt, abbeugen könnten[1]).

2. Das ultramikroskopische Funkelphänomen[2]) wird viel deutlicher bei Anwendung der Azimutblende. Dies ist von gewisser Bedeutung, da dies Phänomen wahrscheinlich in vielen Fällen die empfindlichste Erscheinung ist, die man ultramikroskopisch an der Grenze des Amikronischen wahrnehmen kann. Das Funkelphänomen wird betrachtet als eine Folge des Azimuteffektes bei hochdispersen Stäbchen- und Scheibchensolen, der durch die Rotationskomponente der Brownschen Bewegung bedingt wird[1]). Das Funkeln tritt ja darum auf, weil z. B. sehr kleine Stäbchen nur unter den eingangs erwähnten Bedingungen Licht in einer gewissen Richtung, z. B. Beobachtungsrichtung, senden. Nehmen wir nun solch ein Stäbchen an, welches grade in einer Stellung ist, in der es Licht nach der Beobachtungsrichtung abbeugt, also hell erscheint; durch die Rotationskomponente der Brownschen Bewegung wird nun bewirkt, daß das Stäbchen sich aus dieser bevorzugten Richtung herausdreht und somit verdunkelt wird und umgekehrt. Durch Beleuchtung mit nur einem Azimut wird nun die Wahrscheinlichkeit dessen, daß ein gerade helles Teilchen wieder verdunkelt wird, stark vergrößert. Die erzielte Wirkung ist also, daß man im Durchschnitt weniger Teilchen, aber mit viel „rascherem Tempo" funkeln sieht; dies erleichtert sehr die subjektive Wahnehmung der Erscheinung.

Als Beispiele hierfür mögen alte Eisenoxydsolen dienen, welche sich auch aus ihrem anderen Verhalten wohl als Scheibchensolen erweisen[2]).

Es mögen hier einige Erwägungen über die theoretische Behandlung der aufgezählten Erscheinungen folgen. Wie bereits erwähnt wurde, hat Siedentopf eine Theorie des Azimuteffektes sowie des Funkelphänomens im Zusammenhang mit der mikroskopischen Abbildung dieser Erscheinungen entworfen. Diese Theorie beschränkt sich aber streng auf solche linienförmigen Elemente, die in der Querdimension ultramikroskopisch, in der Längsdimension aber mikroskopisch, demnach größer als eine halbe Lichtwellenlänge sind. Das Wesen dieser Theorie besteht darin, daß man solche Elemente der Querdimension nach bloß als ein einziges Störungszentrum behandeln kann, der Länge nach aber die Huyghenssche Wellenkonstruktion anwenden darf. Wird so ein Element von einem ausgedehnten Lichtstrahl getroffen, so wird es als eine Reihe nebeneinander liegender Störungszentren angesehen, und die abgebeugte Welle kann man einfach als die Einhüllende der von den nebeneinander liegenden Störungszentren ausgehenden Elementarwellen bestimmen. Offenbar ist diese Konstruktion nicht anwendbar, wenn das beugende, linienförmige Objekt auch seiner Längsdimension nach ultramikroskopisch ist, — und folgerichtig aus dieser Auffassung definiert auch Siedentopf als „punktförmige" Objekte solche, die in jeder Dimension kleiner als eine halbe Lichtwellenlänge sind.

1) Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **25**, 424, 1909.
2) Amann, Kolloid-Zeitschr. **7**, 70, 1910.

1) Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **29**, 1, 1912.
2) Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 313, 1921.



Nun ist es aber wahrscheinlich, daß diese Betrachtungsweise die Erscheinungen nicht vollständig beschreibt. Denn erstens ist nach den bisherigen Beobachtungen wohl anzunehmen, daß ausgeprägte Stäbchensole Teilchen enthalten, die auch in der Längsdimension ultramikroskopisch sind und trotzdem funkeln, auch gelegentlich den Azimuteffekt beim Drehen der Azimutblende zeigen. Und zweitens, kennen wir Sole, z. B. das Eisenoxydsol, deren Teilchen ganz sicher in jeder Dimension ultramikroskopisch, also „punktförmige" Objekte sind, und trotzdem unter geeigneten Umständen anffallend funkeln. Wie erwähnt wurde, sind die Teilchen dieser Sole ultramikroskopische Scheibchen; diesen Umstand beschreibt die Theorie von Siedentopf wohl auch nicht.

Zur Beschreibung dieser Erscheinungen genügt die Anwendung der geometrischen Optik und der formalen Wellenlehre nicht, man muß vielmehr auf den primären Effekt zurückgreifen — auf den Verlauf der elektromagnetischen Störungen, die ein kleines Teilchen in einem Lichtbündel verursacht, — wie es in den Betrachtungen von Diesselhorst und Freundlich[1]) und den Berechnungen von Gans[2]) geschieht.

3. Durch Anwendung der Azimutblende kann man sich auch oft über das Vorhandensein orientierter Verbände von submikroskopischen Stäbchen oder Scheibchen überzeugen. Bilden solche Teilchen einen orientierten Verband, z. B. „Schwärme" nach Freundlich[3]), so muß dies bei der Untersuchung mit der Azimutblende besonders augenfällig sein. Man sieht ja dann im ganzen Gesichtsfeld nur solche Teilchen, die eine bestimmte Orientierung haben; findet man nun bei einer gewissen Stellung der Azimutblende diese nicht im ganzen Gesichtsfeld ungleichmäßig verstreut, sondern haben solche Elemente irgendeine ausgezeichnete Verteilung, so kann man auf orientierte Verbände schließen. Ein schönes Beispiel hierzu ist das Vanadinpentoxydsol (Fig. 4 u. 5, Taf. V).

Das Bisherige zusammengefaßt, erleichtert also der Azimuteffekt die Folgerung auf Teilchengestalt und Teilchenverteilung in jenem Gebiet, welches unter der Auflösungsgrenze, also der objekttreuen Abbildung des Mikroskopes liegt.

4. Großes kolloidchemisches und biologisches Interesse hat die ultramikroskopische Untersuchung von Grenzflächen. Diese Untersuchung wird sehr erschwert durch die starke Lichtabbeugung, die an einer etwas ausgedehnteren Grenzfläche entsteht. Besteht ein beträchtliche Unterschied der Brechungsexponenten zwischen beiden Medien, die sich in der Grenzfläche berühren, so kann das abgebeugte Licht einen solchen Grad der Intensität erreichen, daß es die Beobachtung in der Nähe der Grenzfläche unmöglich macht. So z. B. in Fig. 6, welches die Aufnahme einer Grenzfläche Vanadinpentoxydsol—Luft, zwischen Objektträger und Deckglas erzeugt, zeigt. Verwendet man nun die Azimutblende in einer solchen Stellung, in der die Beleuchtungsstrahlen parallel zu der zu beobachtenden Grenzfläche einfallen, so wird die Lichtabbeugung der Grenzfläche selber vollständig vermieden. Fig. 7 (Taf. V) zeigt dieselbe Grenzfläche wie Fig. 6 (Taf. V), aber unter Benutzung einer entsprechend gestellten Azimutblende. Die Richtung des angewandten Beleuchtungsazimutes ist in Fig. 7 (Taf. V) aus der Richtung der sichtbaren Stäbchen zu schließen[1]).

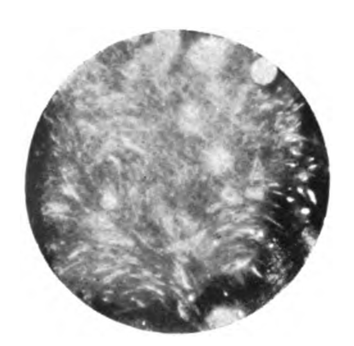
5. Durch die Beleuchtung mit nur einem Azimut sind die optischen Bedingungen für die Untersuchung des ultramikroskopischen Bildes bei koaxialer Dunkelfeldbeleuchtung auf seine Polarisationseigenschaften gegeben. Durch einen koaxialen Dunkelfeldkondensor mit spiegelnden Flächen kann man nämlich das zu untersuchende Objekt nicht mit polarisiertem Licht beleuchten; denn diese spiegelnden Teile bilden eine Rotationsfläche (z. B. Rotationskardioid) um die Achse des eintretenden — und etwa polarisierten — Strahlenbündels. Bei der Reflexion an den vorerwähnten spiegelnden Rotationsflächen entspricht jedem Azimut eine Einfallsebene, letztere schließt daher alle möglichen Winkel mit der Polarisationsebene des (etwa) polarisierten Lichtbündels ein.

Bei der Reflexion von polarisiertem Licht wird nun an dem Polarisationszustand des Lichtes nur dann nichts geändert, wenn die Einfallsebene parallel oder senkrecht zur Schwingungsebene des polarisierten Lichtes steht. Im allgemeinen Fall verwandelt sich im Falle von Totalreflexion oder metallischer Reflexion die Linearpolarisation nach der Reflexion in elliptische; — das in einer Ebene linear polarisierte Licht hat demnach nach dem Durchsetzen so eines Kondensors auch Schwingungskomponenten senkrecht zur früheren Schwingungsebene.

Dies wird vermieden, wenn man das polarisierte Licht durch eine Azimutblende in den Kondensor eintreten läßt, wobei die Azimutblende senkrecht oder parallel mit der Schwin-

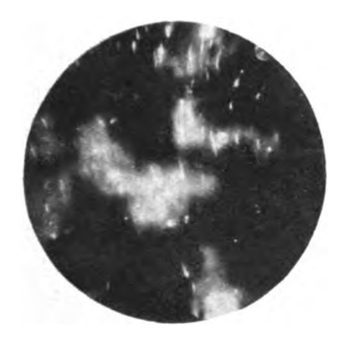
1) Diese Zeitschr. **17**, 117, 1916.
2) Ann. d. Phys. (4) **37**, 881, 1912.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 27, 1916.

1) Im Luftraum (rechts von der Grenzfläche) sieht man auch einige Stäbchen, die an der Glasoberfläche des Objektträgers adsorbiert sind, da ursprünglich das ganze Gesichtsfeld mit dem Sol erfüllt war und die Grenzfläche erst später erzeugt wurde.



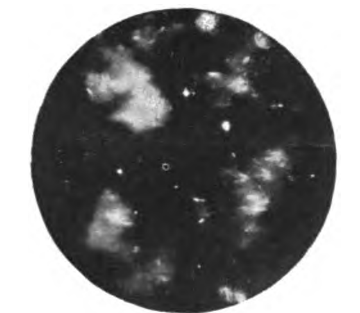
Ohne Azimutblende

Fig. 3



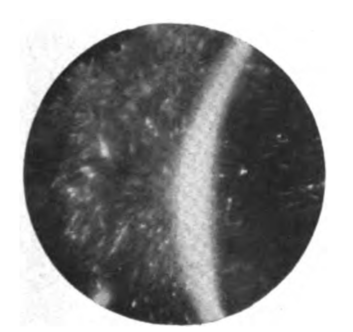
Azimutblende —

Fig. 4.



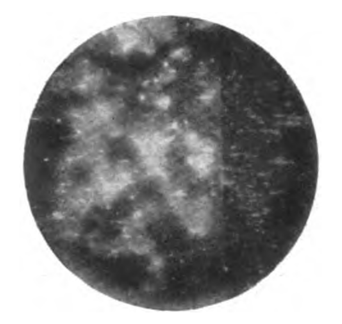
Azimutblende |

Fig. 5.



Ohne Azimutblende

Fig. 6.



Azimutblende |

Fig. 7.

A. Szegvári, Über die Anwendung einer Beleuchtungsazimutblende bei koaxialer Dunkelfeldbeleuchtung.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

gungsrichtung des Lichtes gerichtet ist; hierdurch werden nämlich die Reflexionen, bei welchen elliptisch polarisiertes Licht entsteht, praktisch ausgeschaltet. Man kann demnach die Polarisationseigenschaften des abgebeugten Lichtes auf ihre Abhängigkeit sowohl vom Beleuchtungsazimut wie vom Polarisationszustand des beleuchtenden Lichtes untersuchen. So bietet sich hierdurch unter anderem eine bequeme Methode für die Untersuchung des Dityndallismus[1]). Auf dies soll ebenfalls noch im späteren zurückgekehrt werden.

1) Zocher, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 316, 1921.

Ich möchte endlich Herrn Professor Freundlich für seine vielseitigen Ratschläge, sowie für sein Interesse, mit dem er den laufenden Versuchen beiwohnte, und Herrn Dr. Zocher, der seine auf diesem Gebiet liegenden reichen Erfahrungen zur Verfügung stellte, danken.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingegangen 28. Januar 1923.)

BESPRECHUNGEN.

H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, nebst einer Einführung in andere Teile der Mathematik für Studierende der Naturwissenschaften. (Übersetzt von G. C. Schmidt.) 8⁰. VI u. 602 S. Mit 122 Fig. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1922. M. 90.—, geb. M. 115.—.

Wie schon der Titel sagt, wendet sich das vorliegende Werk vor allem an Studierende der Naturwissenschaften, und diese können sich in der Tat keine bessere Einführung wünschen als das Lorentzsche Lehrbuch.

Das Buch enthält die Elemente der Determinantenrechnung, eine ausführliche Darstellung der Differential- und Integralrechnung und einige Betrachtungen über Differentialgleichungen. Neu hinzugekommen ist in der vierten Auflage eine kurze Einführung in die Grundbegriffe der mehrdimensionalen Geometrie. Am Schluß hat der Übersetzer eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Formeln gegeben.

Die Darstellung ist überall sehr faßlich und anschaulich; die Aneignung des Stoffes wird durch viele Beispiele und Übungsaufgaben (deren Lösungen im Anhang gegeben sind) erleichtert. Vor allem wird die Einführung jedes wichtigen Begriffes durch ein oder mehrere geeignete Beispiele vorbereitet: So führen die Beispiele der kontinuierlichen Verzinsung und der Absorption des Lichtes auf die Zahl e, die Definition des Differentialquotienten wird in bekannter Weise durch die Erörterung des Geschwindigkeitsbegriffes und der Tangentenrichtung vorbereitet, das Integral wird zuerst als bestimmtes Integral eingeführt und als Flächeninhalt erklärt, und werden einige einfache Quadraturen auf Grund der Sätze über arithmetrische Reihen ausgeführt. P. Hertz.

James Walker, Einführung in die physikalische Chemie. gr. 8⁰. VII u. 488 S. m. 65 Abbildungen. 3. vermehrte Auflage. 8⁰. VIII u. 494 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. Geh. M. 68.—, geb. M. 80.—.

Die vorliegende „Einführung" gehört zu der Klasse der Bücher ihrer Art, die ihren Stoff mehr von der chemischen Seite ausgehend behandeln, als es im allgemeinen heutzutage üblich ist und entspricht insofern dem historischen Entwicklungsgange der physikalischen Chemie. Von einer Zusammenfassung einzelner Kapitel zu größeren Unterabteilungen hat der Verfasser abgesehen, ohne dadurch die Übersichtlichkeit des Ganzen zu vermindern. Im Gegenteil muß die geschlossene Darstellung und die unverkennbar angestrebte natürliche Verknüpfung der einzelnen Kapitel hervorgehoben werden, die dem Anfänger, für den das Buch in erster Linie bestimmt ist, den Überblick über das Gebiet sehr erleichtern. Inhaltlich hat das Buch mit der Entwicklung der physikalischen Chemie Schritt gehalten; die Darstellung ist zwar elementar gehalten, aber wohl durchdacht. An zwei Stellen erscheint dem Referenten eine Revision bzw. Ergänzung erwünscht. S. 175 bei Behandlung der optischen Aktivität ist unerwähnt geblieben, daß Asymmetrie des Moleküls ihre notwendige und hinreichende Voraussetzung ist, worauf besonders F. M. Jaeger-Groningen hingewiesen hat. Auf S. 400 findet sich eine Darstellung des elektrolytischen Lösungsdrucks, die Verwirrung zu stiften geeignet ist. Sie geht aus von der — leicht zu weit getriebenen — Analogie mit der Auflösung eines Stoffes in Wasser und fährt fort: „... Dieser Tendenz wird das Gleichgewicht gehalten durch den osmotischen Druck des Zinkions, das sich in der Lösung befindet, und es gibt dementsprechend einen bestimmten osmotischen Druck der Zinkionen, bei dem weder metallisches Zink gelöst, noch aus der Lösung niedergeschlagen wird. Dieser bestimmte osmotische Druck, der gerade die Lösungstension des Zinks aufwiegt, heißt der elektrolytische Lösungsdruck des Zinks". Obwohl im folgenden die Verhältnisse klar und verständlich auseinandergesetzt sind, kann die zitierte Darstellung (die sich übrigens auch sonst gelegentlich findet), zu der falschen Vorstellung führen, daß Gleichgewicht eintritt bei Gleichheit von osmotischem Druck und Lösungstension, während besser schon hier die Aufladung des Zinks und der Begriff der elektrischen Doppelschicht einzuführen und zu betonen wäre, daß im allgemeinen osmotischer Druck und elektrostatische Aufladung zusammen der Lösungstension das Gleichgewicht halten. Eine abgerundetere Fassung des Schlußkapitels „thermodynamische Beweise", eine Ergänzung der Literaturangaben durch reichlicheres Zitieren von Originalarbeiten im Text als Fußnoten, endlich das Beidrucken von Stichwörtern an den Rand des Textes würden das wertvolle und weiteste Verbreitung verdienende Buch noch vervollkommnen. S. Kyropoulos.

N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. (Sammlung Vieweg.) Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 56. Herausgegeben von K. Scheel. 8⁰. VI u. 148 S. m. 9 Abbildungen. Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn Akt.-Ges. 1922. Geh. M. 120.— freibleibend.

Im Heft 56 der bekannten Sammlung Vieweg sind drei Aufsätze von N. Bohr wiedergegeben, die uns über die Anwendung der Quantentheorie auf die Fragen des Atombaus Aufschluß geben. Die erste Abhandlung findet sich bereits in „Fysisk Tidsskrift" (Bd. 12, 1914), die beiden andern stehen in der Zeitschrift für Physik (Bd. 2, 1920 u. Bd. 9, 1922). Die Zusammenstellung dieser drei Abhandlungen ist ein überaus verdienstvolles Werk, denn so erkennt man deutlich die stetig fortschreitende Entwickluug der neueren Theorie des Atombaus.

Der erste Teil handelt „von dem Wasserspektrum" als dem Fundament, von dem aus man zur Aufstellung einer Theorie für den Bau der Atome und Moleküle geleitet wird. Der zweite Teil hat die Überschrift: „Über die Serienspektren der Elemente". Er gliedert sich in drei Abschnitte. Im ersten werden im wesentlichen die Fragen behandelt, die sich in den Abhandlungen des Verfassers über den Atombau in den Jahren 1913—16 finden (Deutsche Übersetzung von H. Hintzing, Fried. Vieweg & Sohn 1921.) Im zweiten Abschnitt ist eine Übersicht über die Resultate gegeben, die die überaus schnelle Entwicklung der Quantentheorie gezeitigt hat, hauptsächlich wird das Wasserstoffspektrum berücksichtigt. Im dritten Abschnitt werden dann die genannten Gesichtspunkte auf die Frage nach dem Bau der Spektren von Atomen angewandt, in denen zwei oder mehrere Elektronen kreisen. Der dritte Teil umfaßt „den Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente". Nach N. Bohr ist der Hauptzweck dieses Teiles der, die Hauptzüge eines Bildes des Atombaus zu entwerfen, das auf einer quantentheoretischen Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse des Kernatoms im Lichte des Korrespondenzprinzips beruht. Unterteilt ist dieser Teil in vier Abschnitte. Der erste enthält eine Übersicht der Resultate der Theorie des Atombaus; im zweiten werden die für die Untersuchung wichtigsten Gesichtspunkte auseinandergesetzt; im dritten findet sich dann das glänzende Resultat, daß die erläuterten Gesichtspunkte zu Vorstellungen über den Atombau zu führen scheinen, die geeignet sind, sowohl von den spektralen wie von den chemischen Eigenschaften der Elemente, wie diese im periodischen Systeme zum Vorschein kommen, in großen Zügen Rechenschaft zu geben"; und schließlich wird im vierten Abschnitt die Erklärung der Röntgenspektren auf Grund der gewonnenen theoretischen Gesichtspunkte gegeben.

Es ist eine wahre Freude, den klaren Ausführungen N. Bohrs zu folgen. Das Heft 56 der Sammlung Vieweg wird sicherlich eine große Verbreitung finden.

Karl Bergwitz.

J. Villey, Physique élémentaire et théories modernes. I. partie: Molecules et atomes. gr. 8⁰. X u. 197 S. m. 23 Figuren im Text. Paris, Gauthier-Villars. 1921. Geh. fr. 15.

Das Buch setzt die Kenntnis der elementaren Experimentalphysik voraus und ist für solche Studierende bestimmt, die ohne Kenntnis der höheren Mathematik die theoretischen Grundlagen und die modernen Theorien der Physik kennen lernen wollen. Der vorliegende erste Teil behandelt die Erscheinungen des Gleichgewichts und der Bewegung der Materie, also die Mechanik des Punktes, der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, die Wärmelehre, die elastischen Wellen und die Akustik. Daran schließt sich noch ein ganz kurzer Überblick über die Atomtheorie. Leicht verständlich werden in allen diesen Gebieten die wichtigsten Theorien elementar behandelt. Weil höhere Mathematik nicht gebraucht wird, so ist die Darstellung manchmal etwas breit und umständlich, aber für den Leserkreis, für den das Buch bestimmt ist, durchaus passend, geschickt und gut.

E. Götting.

R. Grammel, Die mechanischen Beweise für die Bewegungen der Erde. gr. 8⁰. 71 S. M. 25 Textabbildungen. Berlin, J. Springer. 1922. Geh. M. 24.—.

Das Buch ist ein erweiterter Abdruck eines längeren Aufsatzes, den der Verfasser 1921 in den „Naturwissenschaften" veröffentlichte. In der Einleitung wird gezeigt, daß die Beweise für die Bewegung der Erde nur den Sinn haben können zu beweisen, daß ein mit der Erde fest verbundenes Bezugssystem in ganz bestimmter Art von einem Inertialsystem abweicht; ferner werden darin die mechanischen Grundlagen für die im Hauptteil folgenden Beweise entwickelt. Dann wird in systematischer Anordnung über alle Methoden zum Beweise der Erddrehung, auch über die, die ohne Erfolg blieben, und über die Genauigkeit der Messung berichtet. Die Darstellung ist allgemeinverständlich, aber für den, der tiefer eindringen will, sind ausführliche Literaturangaben und in klein gedruckten Abschnitten auch die mathematischen Ableitungen zugefügt.

E. Götting.

J. Perrin, Die Atome. Deutsch von A. Lottermoser. 2. Auflage. XX u. 196 S. Dresden, Th. Steinkopff. 1920. M. 36.— u. T.-Z.

Dieses ausgezeichnete Werk bedarf nach dem großen Erfolg der 1. Auflage keiner Empfehlung mehr. Die nunmehr erschienene Neuauflage ist absichtlich fast unverändert gehalten, um dem Buch seine Ursprünglichkeit zu bewahren, wie der Herausgeber ausdrücklich betont.

Sehr zu begrüßen sind eine Reihe von Korrekturen, namentlich solche numerischer Art, welche sich in störender Weise in die erste Auflage eingeschlichen hatten. Das Buch wird auch jetzt noch das Beste sein, das in gemeinverständlicher Weise ein Bild von der Molekularbewegung entwirft.

O. Schärer.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München Dr. H. Schlee für pharmazeutische und angewandte Chemie, an der Universität Hamburg Dr. H. Holthusen für Radiologie.

Gestorben: Der Mitinhaber der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt Geh. Kommerzienrat Dr. E. A. Merck.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 5. | 1. März 1923. Redaktionsschluß für No. 7 am 10. März 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zetafunktionen und elektrostatische Gitterpotentiale.

II. Das Bornsche Grundpotential.

Von Otto Emersleben.

Die Epsteinschen Zetafunktionen haben nicht nur für die Kenntnis der elektrostatischen Gitterpotentiale Bedeutung, wie im I. Teil dieser Arbeit ausgeführt wurde[1]). Sie treten auch bei andern Fragen der mathematischen Physik auf: ${}^{(p)}Z\begin{vmatrix}0\\h\end{vmatrix}(2)_\delta$ als Lösung partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung für $p=2$ beim Torsionsproblem[2]), für $p=3$ in der Elektrodynamik der Kristallgitter[2])[3]). Aus mehr als einem Grund ist daher zahlenmäßige Berechnung der Zetafunktionen erwünscht. In meiner Dissertation habe ich angegeben, wie für beliebige Werte der Veränderlichen die Zahlenrechnung durchführbar ist; hier soll nur auf eine einzige Funktion eingegangen werden: das Bornsche Grundpotential

$$\Pi(z) = {}^{(3)}Z\begin{vmatrix}0\\z\end{vmatrix}(1)_\delta. \qquad (1)$$

1) Diese Zeitschrift 24, 73, 1923. (Im folgenden „Z I")

2) Emersleben, Diss. Göttingen 1922. (Im folgenden „Diss.") Anhang.

3) M. Born, Dynamik der Kristallgitter S. 84—91. Leipzig 1915. Die Funktion heißt dort $4\pi^2 S_0^{(k)}$.

§ 1. Berechnung des Bornschen Grundpotentials.

Die Berechnung dieser Funktion habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Born durchgeführt[1]). Es wurde Wert darauf gelegt, daß bei den daraus zu berechnenden Aufbauarbeiten die Unsicherheit der Rechnung kleiner ist als die der Beobachtung. Diese Forderung ist notwendig, damit viel Zeit und Mittel erfordernde Versuche in vollem Maße ausgewertet werden können.

Unter Berücksichtigung von $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ ergibt sich aus Z I (18) bei Einsatz von $\tau = \sqrt{\pi\omega}$ genau der von Herrn Born G. P. (35) S. 136 angegebene Ausdruck.

Unter Einführung des Entfernungsquadrates
$R^2_{q-z} = (q_1 - z_1)^2 + (q_2 - z_2)^2 + (q_3 - z_3)^2$,
der Gaußschen Fehlerfunktion

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-y^2}\,dy \qquad (2)$$

und der beiden Teilsummen

$$\Pi^{(1)}(z) = \frac{1}{\pi}\sum_k \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\tau^2}R^2_{k-z}}}{R^2_{k-z}} - \frac{2\tau}{\sqrt{\pi}} \qquad (3, 1)$$

1) M. Born, Über elektrostatische Gitterpotentiale. Zeitschr. f. Phys. 7, 124—140, 1921. (Im folgenden „G. P.") S. 127.

und

$$\Pi^{(2)}(z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - F(\tau \sqrt{m})}{\sqrt{m}} \sum_{\Sigma k^2 = m} \cos 2\pi (kz) \tag{3, 2}$$

ist dann das **Grundpotential**

$$\Pi(z) = \Pi^{(1)}(z) + \Pi^{(2)}(z). \tag{3}$$

Weil $\Pi(z_1 z_2 z_3)$ in jedem z_j die Periode 1 hat, grade und in den z_j symmetrisch ist, kann ich mich auf die z des Gebiets (Vierflachs)

$$0 \leqq z_1 \leqq z_2 \leqq z_3 \leqq \tfrac{1}{2},$$

eines 48ten Teils des Einheitswürfels, beschränken. Hier sollen nur die Methoden der Berechnung und — in § 2 — die Ergebnisse angegeben werden. In bezug auf Einzelheiten sei auf Diss. I § 7–9 verwiesen, wo alle Beweise und Rechnungen in leicht prüfbarer Form durchgeführt sind[1]).

Damit die Werte des Grundpotentials brauchbar sind, muß eine obere Grenze des durch Abbrechen der unendlichen Reihe begangenen Fehlers gesucht werden. Als Beispiel möge der Rest von $\Pi^{(2)}$ berechnet werden. Da jeder $|\cos| \leqq 1$, ist die cos-Summe höchstens gleich der Anzahl $r_3(n)$ aller Zerlegungen des positiven n in Summe von drei Quadraten, d. h. der Anzahl der Gitterpunkte auf einer Kugel vom Radius $\sqrt{n}$. Hierfür gilt[2])

$$r_3(n) \leqq 6n.$$

Wegen $F(x) \to 1$ für $x \to +\infty$ ist für $x \neq 0$:

$$\sqrt{\pi}(1 - F(x)) = 2 \int_x^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{x^2}^{\infty} \frac{e^{-z}}{\sqrt{z}} dz$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{e^{-(x^2+t)}}{\sqrt{x^2+t}} dt = \frac{e^{-x^2}}{x} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{\sqrt{1 + \frac{t}{x^2}}} dt.$$

Daher ist für $x > 0$:

$$0 < \sqrt{\pi}(1 - F(x)) < \frac{e^{-x^2}}{x} \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \frac{e^{-x^2}}{x}. \tag{4}$$

Hiermit erhält man eine um den Faktor $\sqrt{2\pi}$ bessere Schranke der Funktion als aus einer bekannten Formel[3]) folgt. Daher gilt für den Rest der Reihe $\Pi^{(2)}$:

$$\left|\sum_{m=n}^{\infty}\right| \leqq \sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{m}} (1 - F(\tau \sqrt{m})) r_3(m)$$

$$\leqq \sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{m}} \cdot \frac{e^{-\tau^2 m}}{\tau \sqrt{m}} \cdot 6m,$$

als geometrische Reihe

$$= \frac{6 e^{-\tau^2 n}}{\tau(1 - e^{-\tau^2})}. \tag{5}$$

Für $n = 1$ vgl. G. P. S. 137.

In ähnlicher Weise läßt sich auch der Rest von $\Pi^{(1)}$ durch eine geometrische Reihe nach oben abschätzen.

Bei Festlegung der Punkte, in denen eine Berechnung stattfinden sollte, war zu berücksichtigen, daß die Werte der Funktion in rationalen Punkten mit kleinem Nenner gebraucht werden. Wegen der verhältnismäßig großen Teilerzahl von 12 schien es günstig, die Berechnung in den Punkten $z_j = \frac{n_j}{12}$ (n_j ganz) vorzunehmen, so daß $\Pi(z)$ für möglichst viel Punkte mit kleinen rationalen Nennern unmittelbar vorliegt, während diese Punkte gleichzeitig dicht genug liegen, um einen Überblick über den Gesamtverlauf der Funktion zu ermöglichen. Die einfach aber mühsam zu berechnenden cos-Summen sind für diese Punkte ganze Zahlen im Körper $\sqrt{3}$, was eine beträchtliche Vereinfachung der Rechnungen zur Folge hat.

Für die Wahl des τ, mit dessen Hilfe der Beitrag von $\Pi^{(1)}$ und $\Pi^{(2)}$ zur Summe willkürlich geändert werden kann, ist zu beachten: Durch genügend kleines bzw. großes τ kann man $\Pi^{(1)}$ bzw. $\Pi^{(2)}$ beliebig klein machen. Je kleiner der eine Anteil, um so schlechter die Konvergenz des andern. Begnügt man sich bei der Berechnung mit geringer Genauigkeit, so wird man zweckmäßig τ so wählen, daß entweder $\Pi^{(1)}$ oder $\Pi^{(2)}$ kleiner als der zugelassene Fehler werden. Für Punkte z nahe des Nullpunkts wird vielfach das erste Glied von $\Pi^{(1)}$ allein ausreichen. Bei der hier nötigen Genauigkeit strebte ich eine solche Wahl an, daß beide Reihen etwa gleiche Gliederzahl zur Berechnung erforderten. Die Hauptrechnung wurde mit $\tau = \frac{\pi}{3}$, eine Probe mit $\frac{\pi}{2}$ und eine genauere Berechnung von $\Pi(\frac{1}{2})$ mit $\tau = \pi$ ausgeführt.

Stets war $\frac{\pi^2}{\tau^2}$ im Exponent der ersten Reihe ganz, wodurch der Gebrauch der vorhandenen Tafeln vereinfacht wurde; denn die Funktion $\frac{e^{-x}}{x}$ mußte für die zahlreichen verschiedenen

1) Schreibmaschinendurchschläge der Diss. besitzen die Herren Geh. Rat Runge, Prof. Born, die Universitätsbücherei in Göttingen, die preuß. Staatsbücherei in Berlin und ich.

2) Diss. I § 7, 3.

3) Jahnke-Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven S. 31, Leipzig 1909.

Werte $x = \frac{\pi^2}{\tau^2} R^2_{q-z}$ berechnet werden. Daß gleichzeitig das Argument τR_k des Fehlerintegrals irrational wurde, störte nicht sehr, da nur elf verschiedene Werte von $\frac{1}{R_k}\left((1 - F(\tau R_k)\right)$ zu berechnen sind, will man bis $R_k^2 = 12$ gehen.

Die Werte der Exponentialfunktion wurden möglichst einer Tafel[1]) entnommen, zur Fehlerabschätzung der einzelnen Reihenglieder und zu der für $\Pi(\frac{1}{2})$ nötigen genaueren Rechnung dienten natürlich Multiplikationssatz und Potenzreihe dieser Funktion. — Aus siebenstelligen Tafeln[2]), die das Fehlerintegral für Vielfache von 0, 0 1 angeben, wurde durch ein besonderes Interpolationsverfahren[3]) der gesuchte Wert dieser Funktion möglichst genau bestimmt. Trotzdem rührte hierher der größte Teil der Ungenauigkeit. Dieser Fehler ist mit einem Faktor $\leqq r_3(m)$ zu multiplizieren. An den Enden der Tafel, für $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$, wird diese obere Grenze $r_3(m)$ erreicht, im Innern des Gebiets dagegen nicht. Daher empfiehlt sich, den Fehler von $\Pi^{(2)}$ für jedes z einzeln abzuschätzen. Da so $\Pi(\frac{1}{2})$, der wichtigste aller Werte des Grundpotentials, mit der größten Unsicherheit behaftet ist, wurde es mit größerem τ nochmals berechnet. Dadurch geht der Anteil von $\Pi^{(2)}$ zurück, wegen der Symmetrien machte diesmal andrerseits auch $\Pi^{(1)}$ nicht viel Mühe.

Um das Verhalten des Grundpotentials in den Gitterpunkten zu untersuchen, bemerke ich, daß nach Z I, § 3 folgt:

$$\lim_{\sum_{j=1}^{3} x_j^2 = 0}\left(\Pi(z) - \frac{1}{\pi \sum z_j^2}\right) = {}^{(3)}Z\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}(1)_\delta .$$

Aus Z I (18) ergibt sich:

$$ {}^{(3)}Z\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}(1)_\delta = -2{,}837\,29 \atop \pm 1 .$$

Wie brauchbar die Interpolationsformel

$$\Pi(z) - \frac{1}{\pi(z_1^2 + z_2^2 + z_3^2)} \to -2{,}837\,29 \atop +1 \qquad (6)$$

für $z \to 0$ ist, geht daraus hervor, daß für $z_1 = z_2 = 0$, $z_3 = \frac{1}{12}$ der Unterschied beider Seiten von (6) unter $\frac{1}{3}$ Promille des Wertes von $\Pi(0, 0, \frac{1}{12})$ liegt.

1) K. Hayashi, Fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen sowie der Funktionen e^x und e^{-x}. Berlin 1921.

2) E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung I S. 437 bis 443. Leipzig 1914.

3) Diss. I § 8, 2.

§ 2. Die Werte des Grundpotentials.

Die beigefügte Tabelle I gibt die Werte des Bornschen Grundpotentials für die 83 Punkte an, in denen die Berechnung stattgefunden hat.

Eine Figur soll den Funktionsverlauf näherungsweise darstellen. Sie besteht aus vier nebeneinander befindlichen Feldern, die $\Pi(x, y, z)$ in den Ebenen $x = 0, \frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{6}$ veranschaulichen. Von der zulässigen Beschränkung auf das Gebiet $0 \leqq x \leqq y \leqq z \leqq \frac{1}{2}$ wurde hierbei abgesehen, um die Klarheit nicht zu gefährden. In jedem Feld ist Π als Funktion von y allein für die sieben festen Werte $z = 0, \frac{1}{12}, \ldots, \frac{6}{12}$ gezeichnet, und zwar in zwei Maßstäben:

$\frac{5}{12}$ in der y-Richtung sind bei der Hauptdarstellung (ausgezogen) gleich einer Einheit, bei der Nebendarstellung (gestrichelt) gleich zehn Einheiten in der Π-Richtung[1]).

Für $x = \frac{2}{6}$ und $\frac{3}{6}$ wurden alle Linien $z =$ konst in der Hauptdarstellung wiedergegeben, für $x = 0$ und $\frac{1}{6}$ nur jene, für die $z < \frac{3}{12}$. Die Nebendarstellung in niedrigerem Maßstab dient zur Ergänzung nahe des Nullpunktes, wo das Grundpotential über alle Grenzen wächst. Für $x = 0$ und $\frac{1}{6}$ wurde es für alle z gezeichnet, für $x = \frac{2}{6}$ und $\frac{3}{6}$ nur für die beiden Grenzlinien $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$, um einen Vergleich mit den andern Kurvenscharen zu ermöglichen.

In den berechneten Punkten allein betrachtet, ergibt sich die Funktion als monoton fallend in jeder Veränderlichen, solange diese zwischen 0 und $\frac{1}{2}$ ausschließlich liegen. Insbesondere ist $\Pi(\frac{1}{2})$ der kleinste aller berechneten Werte.

Im ganzen muß man den Funktionsverlauf trotz der drei Veränderlichen als recht übersichtlich bezeichnen — ein Ansporn für Mathematiker und Physiker neben den bereits vorhandenen analytischen Darstellungen nach einer solchen zu suchen, in der die einfachen Monotonieeigenschaften zum Ausdruck kommen. Über die — nur für Zetafunktionen erster Ordnung ganz erfolgreichen — Versuche allgemeinere Monotoniefragen dieser Art zu lösen, vgl. Diss. I, §§ 5, 6, 10.

§ 3. Die Aufbauarbeit einiger regulärer Kristalle.

1. Die Kenntnis des Grundpotentials ermöglicht die Berechnung der Aufbauarbeit regulärer Kristalle bei Newtonscher Kraftfunktion ($s = 1$), die als erste Näherung stets zunächst in Betracht kommt. Dabei sind die „Ladungen" e_p

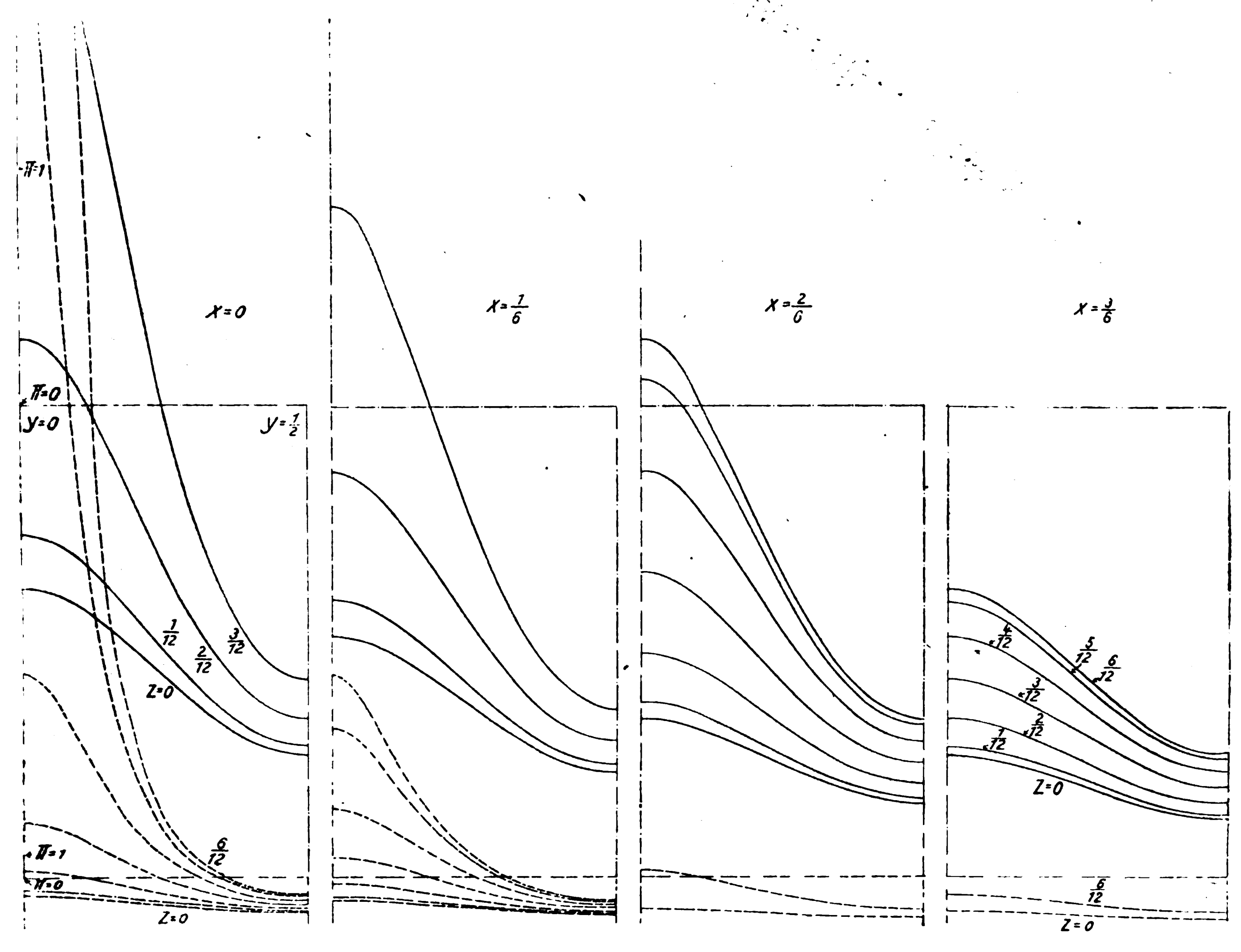
1) Die Achsen der Hauptdarstellung sind strichpunktiert, die der Nebendarstellung in paarweise vereinigten Strichen gezeichnet. Die Nullinie der Hauptzeichnung liegt 2 Haupteinheiten = 20 Nebeneinheiten über der der Nebenzeichnung.

Tabelle I.

Bornsches Grundpotential Π (x, y, z).

x	y	z	Π	
0	0	$\frac{1}{12}$	43,011	7^{35}_{15}
		$\frac{1}{6}$	8,673	9^{68}_{58}
		$\frac{1}{4}$	2,383	3^{64}_{65}
		$\frac{1}{3}$	0,280	6^{45}_{36}
		$\frac{5}{12}$	— 0,546	7^{30}_{40}
		$\frac{1}{2}$	— 0,774	3^{80}_{92}
	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{12}$	20,105	$^{301}_{290}$
		$\frac{1}{6}$	6,392	4^{92}_{83}
		$\frac{1}{4}$	1,881	1^{83}_{74}
		$\frac{1}{3}$	0,115	0^{96}_{87}
		$\frac{5}{12}$	— 0,622	3^{58}_{67}
		$\frac{1}{2}$	— 0,829	7^{50}_{01}
	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	2,988	2^{45}_{37}
		$\frac{1}{4}$	0,848	6^{86}_{77}
		$\frac{1}{3}$	— 0,277	28^{1}_{8}
		$\frac{5}{12}$	— 0,814	84^{2}_{9}
		$\frac{1}{2}$	— 0,974	31^{1}_{9}
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	— 0,080	3^{55}_{62}
		$\frac{1}{3}$	— 0,705	7^{77}_{85}
		$\frac{5}{12}$	— 1,048	9^{83}_{90}
		$\frac{1}{2}$	— 1,157	2^{75}_{82}
	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	— 1,046	6^{46}_{54}
		$\frac{5}{12}$	— 1,255	7^{36}_{44}
		$\frac{1}{2}$	— 1,325	3^{76}_{84}
	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	— 1,392	6^{29}_{39}
		$\frac{1}{2}$	— 1,440	0^{44}_{55}
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,480	3^{81}_{93}
$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{12}$	12,477	2^{80}_{68}
		$\frac{1}{6}$	4,874	5^{50}_{41}
		$\frac{1}{4}$	1,471	8^{35}_{27}
		$\frac{1}{3}$	— 0,031	81^{0}_{7}
		$\frac{5}{12}$	— 0,692	31^{1}_{9}
		$\frac{1}{2}$	— 0,881	8^{68}_{78}
	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	2,360	$^{300}_{291}$
		$\frac{1}{4}$	0,603	$^{205}_{198}$
		$\frac{1}{3}$	— 0,383	88^{2}_{9}
		$\frac{5}{12}$	— 0,871	4^{77}_{83}
		$\frac{1}{2}$	— 1,018	2^{39}_{48}
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	— 0,209	74^{1}_{7}
		$\frac{1}{3}$	— 0,772	4^{08}_{15}
		$\frac{5}{12}$	— 1,090	7^{68}_{73}
		$\frac{1}{2}$	— 1,191	46^{0}_{7}
	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	— 1,090	1^{18}_{26}
		$\frac{5}{12}$	— 1,285	73^{0}_{7}
		$\frac{1}{2}$	— 1,351	2^{28}_{35}
	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	— 1,415	4^{87}_{95}
		$\frac{1}{2}$	— 1,460	5^{54}_{63}
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,500	6^{09}_{19}
$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	1,115	$^{404}_{395}$
		$\frac{1}{4}$	0,046	9^{10}_{03}
		$\frac{1}{3}$	— 0,646	$^{104}_{200}$
		$\frac{5}{12}$	— 1,017	85^{1}_{9}
		$\frac{1}{2}$	— 1,133	8^{59}_{67}
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	— 0,522	45^{1}_{7}
		$\frac{1}{3}$	0,949	21^{0}_{5}
$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{1}$	— 1,200	2^{69}_{76}
		$\frac{1}{2}$	— 1,282	1^{54}_{62}
	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	— 1,203	40^{0}_{6}
		$\frac{5}{12}$	— 1,365	3^{79}_{85}
		$\frac{1}{2}$	— 1,420	3^{78}_{85}
	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	— 1,476	$^{794}_{802}$
		$\frac{1}{2}$	— 1,515	7^{77}_{86}
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,549	5^{55}_{63}
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	— 0,873	7^{79}_{85}
		$\frac{1}{3}$	— 1,160	6^{33}_{40}
		$\frac{5}{12}$	— 1,339	81^{1}_{8}
		$\frac{1}{2}$	— 1,400	0^{27}_{34}
	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	— 1,346	4^{64}_{71}
		$\frac{5}{12}$	— 1,469	$^{094}_{101}$
		$\frac{1}{2}$	— 1,511	$^{499}_{506}$
	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	— 1,557	9^{54}_{62}
		$\frac{1}{2}$	— 1,589	3^{54}_{63}
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,617	1^{04}_{12}
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	— 1,477	$^{798}_{806}$
		$\frac{5}{12}$	— 1,567	4^{33}_{42}
		$\frac{1}{2}$	— 1,59$^{8}_{9}$	$^{991}_{000}$
	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	— 1,635	$^{393}_{402}$
		$\frac{1}{2}$	— 1,660	8^{75}_{84}
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,683	0^{87}_{97}
$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	— 1,691	9^{50}_{61}
		$\frac{1}{2}$	— 1,711	9^{78}_{92}
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,730	4^{25}_{44}
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 1,747	56^{73}_{82}

Von den letzten (kleiner gedruckten) Ziffern geben die oberen eine obere, die unteren eine untere Grenze des betr. Wertes des Grundpotentials.



eines Punktes $\mathfrak{p}$ gleich der Summe der elektrostatischen Ladungen der Bestandteile des Ions, das man sich in diesem Punkt denkt.

Die Berechnung der Aufbauarbeit soll für die kubisch kristallisierenden Salze erfolgen, die wie

$$NaCl,\ MgO,\ CsCl,\ ZnS,\ Cu_2O,\ CaF_2$$

gebaut sind.

Die Kante des Einheitswürfels sei a, die des Grundwürfels $na \cdot N = n^3$. $-e$ sei die Ladung des Elektrons.

2. Nach Z I ist die Aufbauarbeit für den Grundwürfel

$$\Psi = \tfrac{1}{2} \sum_{\mathfrak{p}} \xi_{\mathfrak{p}}\, {}^{(3)}Z \left| \begin{matrix} 0 \\ p \\ n \end{matrix} \right| (1)_{\varphi}, \qquad (7)$$

wo die Moduln der quadratischen Form φ:

$$\mathfrak{a}_j \mathfrak{a}_j = a^2; \quad \mathfrak{a}_j \mathfrak{a}_l = 0 \quad \text{für} \quad j \neq l,$$

also:

$$a_{\varkappa\lambda} = a^2 \delta_{\varkappa\lambda};$$

$$\Psi = \frac{e^2}{2a} \cdot \sum_{0 \leq p_1 < p_2 \leq p_3 \leq \frac{n}{2}} \Pi\left(\frac{p}{n}\right) \mu_{\mathfrak{p}}, \qquad (7,1)$$

wenn

$$e^2 \mu_{\mathfrak{p}} = \Sigma\, \xi_{\mathfrak{p}} \qquad (7,2)$$

„**Hilfsmassen**" bedeuten, bei denen die Summe über alle Vertauschungen von p_j untereinander und bei $p_j \neq 0$ mit $n - p_j$ zu erstrecken ist, da für diese Π sich wegen seiner 48fachen Symmetrie nicht ändert und $\mathfrak{p}$ im Würfel $0 \leqq p_j < n$ bleibt.

Die Zusammenfassung der Koordinaten zu Hilfsmassen erleichtert die Berechnung, sie verringert nämlich die Zahl der Multiplikationen mit den Werten von Π.

Ich setze

$$\frac{1}{e^2} \cdot N \xi_{\mathfrak{p}} = A^2 + B^2, \qquad (8)$$

so daß nach Z I (7)

Tabelle II.

Berechnung der Hilfsmassen.

Anordnung	II	$\mathfrak{p}$	A	B	$\frac{N}{e^2}\cdot\xi_{\mathfrak{p}}$	Anzahl	Summe $= N\mu_{\mathfrak{p}}$
4 $NaCl$. $n = 2$; $N = 8$	—	001	0	0	0	3	—
$\frac{s_0}{e^2} = 8$	—	011	0	0	0	3	—
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	111	8	0	64	1	64
$\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}}{e}$ 1) $=$ 1 : $\mathfrak{p}$ = 000, 011, 101, 110;							
— 1 111, 100, 010, 001.					$N - 1 = 7$		$64 = N\frac{s_0}{e^2}$
4 MgO. $n = 2$; $N = 8$	—	001	0	0	0	3	—
$\frac{s_0}{e^2} = 8.4$	—	011	0	„	„	3	—
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	111	8 · 2	„	64 · 4	1	64 · 4
$\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}}{e}$ 1) $=$ 2 : $\mathfrak{p}$ = 000, 011, 101, 110;							
— 2 111, 100, 010, 001.					$N - 1 = 7$		$64 \cdot 4 = N\frac{s_0}{e^2}$
$CsCl$. $n = 2$; $N = 8$	—	011	0	0	0	3	—
$\frac{s_0}{e^2} = 2$	0 0 $\frac{1}{2}$	001	2	„	4	3	12
$\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}}{e}$ 1) $=$ 1 : $\mathfrak{p}$ = 000	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	111	2	„	„	1	4
— 1 111					$N - 1 = 7$		$16 = N\frac{s_0}{e^2}$
4 ZnS. $n = 4$; $N = 4^3$	—	001	0	0	0	6	—
$\frac{s_0}{e^2} = 8.4$	—	011	„	„	„	6	—
	—	012	„	„	„	12	—
	—	013	„	„	„	6	—
$\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}}{e}$ 1) $=$ 2 : $\mathfrak{p}$ = 000, 022, 202, 220;	—	022	„	„	„	3	—
— 2 111, 133, 313, 331.	—	112	„	„	„	6	—
	—	122	„	„	„	6	—
	—	123	„	„	„	6	—
	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$	111	4 · 2	4 · 2	32 · 4	2	} 8 . 32 · 4
		113	4 · 2	—4 · 2	„	6	}
	0 0 $\frac{1}{2}$	002	8 · 2	0	64 · 4	3	3 · 64 · 4
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	222	8 · 2	0	„	1	64 · 4
					$N - 1 = 63$		$8 \cdot 64 \cdot 4 = N\frac{s_0}{e^3}$
4 CaF_2. $n = 4$; $N = 4^3$	—	001	0	0	0	6	—
$\frac{\varepsilon_{\mathfrak{p}}}{e}$ 1) $=$ 2 : $\mathfrak{p}$ = 000, 022, 202, 220;	—	221	„	„	„	6	—
— 1 111, 311, 131, 113,	—	012	„	„	„	12	—
333, 133, 313, 331.	—	011	„	„	„	6	—
	—	123	„	„	„	6	—
	—	112	„	„	„	6	—
2)	—	013	„	„	„	6	—
	—	022	„	„	„	3	—
$\frac{s_0}{e} = 4.4 + 8.1 = 24$	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$	111	4 · 2	„	16 · 4	2	} 8 · 16 · 5
		113	4 · 2	„	„	6	}
	0 0 $\frac{1}{2}$	002	8 · 2	„	64 · 4	3	3 · 64 · 4
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	222	„	„	„	1	64 · 4
					$N - 1 = 63$		$6 \cdot 64 \cdot 4 = N\frac{s_0}{e^2}$

1) Niggli, Naturwissenschaften **10**, 395, 1922 (v. Laue-Heft); bei Cu_2O unter Berücksichtigung, daß dort versehentlich Cu und O in ihren Plätzen vertauscht wurden.

2) ξ bleibt ungeändert, wenn sich zwei Indizes gleichzeitig um zwei ändern.

Tabelle II (Fortsetzung).

Anordnung	Π	$\mathfrak{p}$	A	B	$\frac{N}{e^2}\cdot\xi_\mathfrak{p}$	Anzahl	Summe $= N\mu_\mathfrak{p}$
$2\,CuO.\quad n=4;\quad N=4^3$	—	022	0	0	0	3	—
$\frac{s_0}{e^2}=2\cdot 4+4\cdot 1=12$	$0\ 0\ \frac{1}{4}$	001	"	-2	4	6	$3\cdot 8$
$\frac{\varepsilon_\mathfrak{p}}{e}$ [1]) $=$ $-2:\mathfrak{p}=000,\ 222;$	$0\ 0\ \frac{1}{2}$	002	-8	0	64	3	$24\cdot 8$
1 111, 133,	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	011	-4	"	16	6	$24\cdot 8$ (011, 013)
313, 331.		013	"	"	"	6	
[2])	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}$	012	0	-2	4	12	$6\cdot 8$
	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	111	"	2	"	2	$4\cdot 8$ (111, 113)
		113	"	-2	"	6	
	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	112	-4	0	16	6	$24\cdot 8$ (112, 123)
		123	"	"	"	6	
	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	122	0	-2	4	6	$3\cdot 8$
	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	222	-8	0	64	1	$8\cdot 8$
					$N-1=63$		$96\cdot 8=N\frac{s_0}{e^2}$

1) 2) vgl. Anmerkung auf vorhergehender Seite.

$$\sum_\mathfrak{q}\frac{\varepsilon_\mathfrak{q}}{e}\cdot\cos 2\pi\left(\frac{\mathfrak{q}\mathfrak{p}}{n}\right)=A\left(\frac{\mathfrak{p}}{n}\right),\qquad (8,1)$$

$$\sum_\mathfrak{q}\frac{\varepsilon_\mathfrak{q}}{e}\cdot\sin 2\pi\left(\frac{\mathfrak{q}\mathfrak{p}}{n}\right)=B\left(\frac{\mathfrak{p}}{n}\right).\qquad (8,2)$$

Die erste Aufgabe ist die Berechnung der Koordinaten $\xi_\mathfrak{p}$. Allgemein ist

$$\xi_\mathfrak{p}=\xi_{-\mathfrak{p}};\qquad (9,1)$$

für neutrales Gitter, das hier allein vorkommt:

$$\xi_0=0.\qquad (9,2)$$

Die Berechnung braucht daher nur für einen Teil der Punkte $\mathfrak{p}$ („ungefähr" die Hälfte) zu erfolgen.

Bei den oben genannten Kristallen kommt als Erleichterung dazu, daß die drei Richtungen gleichberechtigt sind. Die Anzahl der zu einem $\mathfrak{p}$, für das die ξ-Berechnung ausgeführt wurde, gehörigen gleichberechtigten Punkte ist in einer Spalte der Tabelle II unter „Anzahl" angegeben. Mit Hilfe der in den vorangehenden Spalten angegebenen Koordinaten ergibt sich hieraus die Hilfsmasse, die in der letzten Spalte als „Summe" zusammengefaßt ist.

Bei den drei Kristallen mit $n=4$ (ZnS, Cu_2O, CaF_2) ergab sich eine weitere Erleichterung dadurch, daß $\xi_\mathfrak{p}$ sich nicht ändert, wenn zwei der p_j um je zwei vergrößert werden. Derartige ξ können zwar in Tabelle II nicht in einer Zeile zusammengefaßt werden, sofern sie zu verschiedenen Werten von Π gehören, trotzdem brauchte ihre Berechnung nur einmal zu erfolgen. Die Größen A und B wurden aus den oben mitgeteilten Formeln berechnet. Einer Erläuterung bedarf höchstens die Bezeichnung der Kristallarten. Die Zahl vor der Formel der Moleküle, z. B. „$4\,NaCl$", gibt an, wieviel davon auf den Grundwürfel entfallen. (Durch diese Schreibweise soll dem Begriff des Moleküls im Kristall keinerlei Bedeutung zugesprochen werden.)

In allen Fällen gibt es zwei Möglichkeiten, das Ergebnis auf seine Richtigkeit zu prüfen:

a) die Anzahl der berücksichtigten Gitterpunkte ist insgesamt $N-1$, da $\xi_0=0$ nicht aufgeschrieben zu werden braucht;

b) es ist

$$\sum_\mathfrak{p}\frac{N}{e^2}\xi_\mathfrak{p}=\Sigma N\cdot\mu_\mathfrak{p}=\frac{N}{e^2}\cdot s_0.\qquad (9,3)$$

Die Proben sind am Schluß der Berechnung jedes Kristalls ausgeführt.

3. Die Hilfsmassen aus Tabelle II ergeben die Aufbauarbeit eines Grundwürfels. Aus dieser, z. B. $\Psi_{4\,NaCl}$, wurde die auf ein „Molekül" (eine „Zelle") entfallende Arbeit — z. B.

$$\Psi_{NaCl}=\tfrac{1}{4}\,\Psi_{4\,NaCl}$$

entnommen. Es ist:



$$8\,\Psi_{4\,NaCl} = \frac{e^2}{2a}\cdot 64\,\Pi(\tfrac{1}{2}),$$

$$8\,\Psi_{CsCl} = \frac{e^2}{2a}\Big(12\,\Pi(0\;0\;\tfrac{1}{2}) + 4\,\Pi(\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2})\Big),$$

$$4^3\,\Psi_{4\,ZnS} = \frac{e^2}{2a}\,64\cdot 4\Big(4\,\Pi(\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}) + 3\,\Pi(0\;0\;\tfrac{1}{2}) + \Pi(\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2})\Big),$$

$$4^3\,\Psi_{4\,CaF_2} = \frac{e^2}{2a}\,64\cdot 4\Big(2\,\Pi(\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}) + 3\,\Pi(0\;0\;\tfrac{1}{2}) + \Pi(\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2})\Big),$$

$$4^3\,\Psi_{4\,Cu_2O} = \frac{e^2}{2a}\cdot 32\Big(\tfrac{3}{4}\,\Pi(0\;0\;\tfrac{1}{4}) + 6\,\Pi(0\;0\;\tfrac{1}{2}) + 2\,\Pi(\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2}) + 6\,\Pi(0\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}) + \tfrac{3}{2}\,\Pi(0\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{2})$$
$$+ \Pi(\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}) + 6\,\Pi(\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{2}) + \tfrac{3}{4}\,\Pi(\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{2})\Big).$$

Die Werte des Grundpotentials (Tabelle I) ergeben:

$$\Psi_{NaCl} = -\frac{e^2}{2a}\cdot 3{,}495\,115 \pm 2$$

$$\Psi_{MgO} = -\frac{e^2}{2a}\cdot 13{,}980\,461 \pm 5$$

$$\Psi_{ZnS} = -\frac{e^2}{2a}\cdot 7{,}565\,84 \pm 3$$

$$\Psi_{CaF_2} = -\frac{e^2}{2a}\cdot 5{,}818\,28 \pm 3$$

$$\Psi_{CsCl} = -\frac{e^2}{2a}\cdot 2{,}035\,356 \pm 10$$

$$\Psi_{Cu_2O} = -\frac{e^3}{2a}\cdot 4{,}752\,19 \pm 25\,.$$

Werte der vier ersten Größen sind bereits von den Herren Madelung[1]), Born[2])[4]), Landé[2])[5]), Ewald[3]) und Frl. Bormann[4])[5]) mitgeteilt, für die letzten beiden Zahlen sind mir von andrer Seite berechnete Werte nicht bekannt, bei Ψ_{Cu_2O} treten auch bereits merkliche Erschwerungen auf, sobald man nicht jede Vereinfachungsmöglichkeit ausnützt.

4. Für nicht-kubische Gitter berechnet man die Aufbauarbeit in ähnlicher Weise mittels des dazugehörigen allgemeinen Grundpotentials. Da man jedoch jedes Gitter mit beliebiger Genauigkeit durch ein würfelförmiges mit kleinerer Würfelkante annähern kann, kommt man auch mit dem Bornschen Grundpotential aus; je größer die erstrebte Genauigkeit, um so größer muß dann allerdings die auf Berechnung der Hilfsmassen verwandte Mühe sein.

Bei kubischem Gitter war die Strecke a der größte gemeinsame Teiler der relativen Koordinaten aller Ionenpunkte zueinander in bezug auf ein mit den Würfelkanten gleichgerichtetes rechtwinkliges Koordinatensystem. Auch wenn sich die Ionenanordnung leichter durch ein **schiefwinkliges** oder rechtkantiges nicht würfelförmiges Gitter beschreiben läßt, kann es vorkommen, daß in bezug auf drei zueinander **senkrechte** Richtungen die relativen Koordinaten der Ionenpunkte einen größten gemeinsamen Teiler besitzen. In diesem Fall ist Zurückführung auf das Bornsche Grundpotential möglich. Infolge der beschränkten Genauigkeit, mit der die Lage der Ionen zueinander bekannt ist, läßt sich dies ohne Verstoß gegen die Ergebnisse der Kristallaufnahme stets erreichen.

Köln a. Rh., 11. Januar 1923.

(Eingegangen 15. Januar 1923)

1) Diese Zeitschr. 19, 531, 1918.
2) Ann. d. Phys. IV. 61, 92 u. 105, 1919.
3) Ann. d. Phys. IV. 64, 279 u. 284, 1921.
4) Zeitschr. f. Phys. 1, 251, 1920.
5) Zeitschr. f. Phys. 1, 56, 1920.

Bemerkungen über Serienspektren, an deren Emission mehr als ein Elektron beteiligt ist.

Von Gregor Wentzel.

§ 1. Neon.

In letzter Zeit sind mehrere hoffnungsvolle Ansätze gemacht worden, kompliziertere Linienspektren in großen Zügen modellmäßig zu deuten auf Grund der Annahme, daß an der Emission dieser Spektren außer dem eigentlichen Serienelektron noch ein zweites Elektron beteiligt sei. Zum erstenmal hat W. Grotrian[1]) auf diese Weise eine Eigentümlichkeit des Neonspektrums erklären können. Die Terme desselben gliedern sich nach Paschen[2]) bekanntlich in Ritzsche und nicht-Ritzsche Terme; die ersteren genügen der Ritzschen Formel von vornherein, die anderen erst nach Addition eines konstanten Betrages 782 cm^{-1}. Das neutrale

1) Zeitschr. f. Phys. 8, 116, 1921.
2) Ann. d. Phys. 60, 405, 1919 u. 63, 201, 1920.

Neonatom besitzt 2 K- (1_1-), 4 L_1- (2_2-) und 4 L_2- (2_1-)Elektronen (Bohr)[1]. Nach Grotrian wird nun ein Ritzscher oder nicht-Ritzscher Term angeregt, jenachdem ein 2_2- oder ein 2_1-Elektron aus dem Verband der L-Schale in eine äußere Bahn (n_k) geworfen wird. Die Verteilung der Elektronen in den verschiedenen Atomzuständen möge durch die folgende Tabelle angedeutet werden:

	1_1	2_1	2_2	n_k
Normaler Zustand	2	4	4	0
Ritzscher Zustand	2	4	3	1
nicht-Ritzscher Zustand . .	2	3	4	1

Daraus ersieht man, daß immer, wenn ein Ritzscher und ein nicht-Ritzscher Term miteinander kombinieren, außer dem Übergang des äußeren Elektrons (n_k) auch ein Übergang eines L-Elektrons (aus dem 2_2- in den 2_1-Zustand oder umgekehrt) stattfinden muß.

Fig. 1 stellt die Energiestufen des Neonatoms schematisch dar. Nullniveau ist der normale Zustand (N). Nach oben abgetragen sind die Atomenergien bzw. Anregungsarbeiten (dividiert durch hc), und zwar für zwei entsprechende angeregte Zustände A der Ritzschen bzw. nicht-Ritzschen Reihe (A_1 bzw. A_2), sowie für die

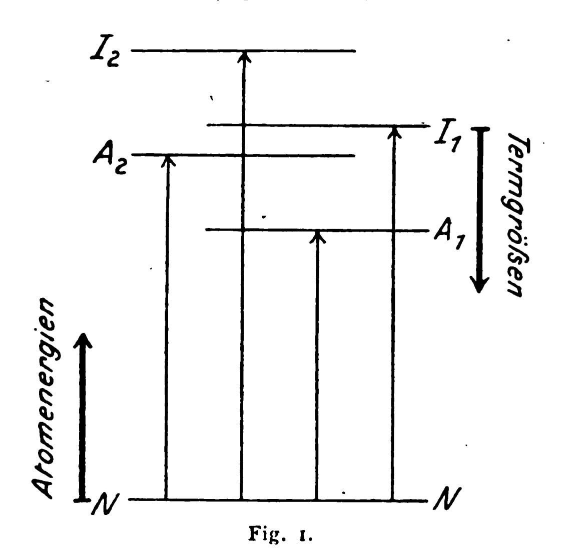


Fig. 1.

den beiden Reihen entsprechenden ionisierten Zustände I (I_1 bzw. I_2), welche der Entfernung eines 2_2 bzw. 2_1-Elektrons ins Unendliche entsprechen. Die Ionisierungsarbeit I_1 (L_1) ist kleiner als die anologe Ionisierungsarbeit I_2 (L_2); die Differenz $I_2 - I_1$ stellt die Übergangsarbeit aus dem 2_1- in den 2_2-Zustand dar und ist gleichbedeutend mit der Differenz $L_2 - L_1$ der Röntgenabsorptionskanten. Ihren Zahlwert extrapoliert Grotrian aus den Röntgenspektren der schwereren Elemente; derselbe stimmt mit dem Paschenschen Betrage 782 cm^{-1} überein.

Die Differenzen $I_1 - A_1$ und $I_2 - A_2$ haben die Bedeutung von Ionisierungsarbeiten angeregter Atomzustände, und man muß daher erwarten, daß dieselben einer Ritzschen Formel genügen. Die Spektroskopiker pflegen aber die Termgrößen durch die Differenzen $I_1 - A$ zu messen (vgl. Fig. 1); man versteht daher, daß der zu A_1 gehörige Term $I_1 - A_1$ von vornherein Ritzisch ist, der zu A_2 gehörige Term $I_1 - A_2$ dagegen erst nach Addition der Größe $I_2 - I_1 = 782 \text{ cm}^{-1}$. Würde man die Terme, was natürlich möglich ist, von I_2 statt von I_1 aus messen[1]), so würden sie in ihrer Eigenschaft als Ritzsche oder nicht-Ritzsche Terme ihre Rollen vertauschen.

Die Ionisierungsarbeiten $I_1 - A_1$ und $I_2 - A_2$ unterscheiden sich lediglich in der Wechselwirkung zwischen Atomrumpf und Serienelektron. Dieser Unterschied in den Wechselwirkungen wird aber, da sich das Serienelektron bei Neon im allgemeinen weit außerhalb des Rumpfes bewegt, sehr klein sein (auch gegen $I_2 - I_1$); es wird sich also $A_2 - A_1$ im allgemeinen nur sehr wenig von $I_2 - I_1 = 782 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden. Betrachten wir nun außer dem Termpaar A_1, A_2 ein anderes A_1', A_2' und ihre wechselseitigen Kombinationen, so folgt, daß auch $A_2' - A_1'$ nahezu gleich 782 cm^{-1} und demnach die Differenz $(A_2 - A_2') - (A_1 - A_1')$ sehr klein sein wird (vgl. Fig. 2). Hieraus ver-

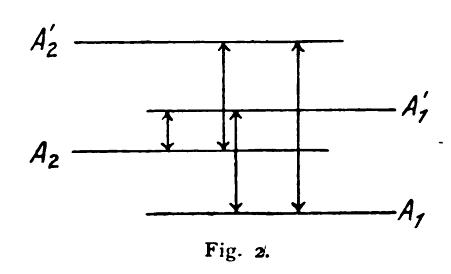


Fig. 2.

steht man, daß eine Linie, die einem Übergang eines Ritzschen Zustandes in einen ebensolchen entspricht ($A_1 A_1'$), häufig von einer anderen Linie begleitet ist, welche der Kombination der analogen nicht-Ritzschen Terme ($A_2 A_2'$) entspricht, während die den kreuzweisen Kombinationen ($A_1 A_2'$ und $A_2 A_1'$) entsprechenden Linien ungefähr im Abstande 782 cm^{-1} nach größeren und kleineren Frequenzen liegen (vgl. Fig. 2).

1) Ein n_k-Elektron ist (nach Bohr) ein Elektron in einer Bahn von der Hauptquantenzahl n und der azimutalen Quantenzahl k.

1) Dies hätte den Vorteil, daß negative Termgrößen unter allen Umständen vermieden würden.

§ 2. Die Erdalkalien.

In einem anderen Falle hat Bohr[1]) die Beteiligung eines zweiten Elektrons an der Serienemission in Erwägung gezogen, und zwar zur Deutung einiger sog. gestrichener Terme (p', d') in den Bogenspektren von *Ca*, *Sr*, *Ba*, deren formale quantentheoretische Analyse wir R. Götze[2]) verdanken. Wir möchten nun darauf hinweisen, daß die diesbezüglichen Überlegungen von Bohr denen von Grotrian weitgehend parallel laufen, und geben sie, um dies zu zeigen, in engem Anschluß an unsere Darstellung in § 1 wieder, zunächst unter Beschränkung auf das *Ca*-Spektrum.

Im normalen *Ca*-Atom (Grundzustand) befinden sich nach Bohr beide Valenzelektronen in 4_1-Bahnen. Die gewöhnlichen *Ca*-Bogenterme (Einfach- und Tripletterme) werden angeregt, wenn nur eines der beiden Valenzelektronen auf eine äußere Bahn befördert wird. Wird aber auch das andere Valenzelektron angegriffen, und zwar speziell auf eine 3_3-Bahn[3]) geworfen, so resultieren die genannten Terme p', d'. Die letzteren bezeichnen wir im Anschluß an § 1 mit A_2, zur Unterscheidung von den gewöhnlichen Termen A_1. Die zugehörigen ionisierten Zustände I_1 bzw. I_2 sind dadurch unterschieden, daß das eine zurückgebliebene Valenzelektron sich in einer 4_1- bzw. 3_3-Bahn befindet. Gerade diese Zustände des Ca^+-Ions sind uns aber aus dem *Ca*-Funkenspektrum als Terme $1s^+$ bzw. $3d^+$ (einfacher bzw. Dubletterm) wohlbekannt. $1s^+$ ist der stabile Grundzustand des Ca^+-Ions, und der Zustand $3d^+$ hat die bemerkenswerte Eigenschaft, „metastabil" zu sein (Franck), da die Kombination $1s^+ - 3d^+$ auswahlmäßig verboten ist und alle p-Energiestufen zu hoch liegen, um von $3d^+$ aus spontan erreichbar zu sein. Hierin gerade erblickt Bohr den Grund dafür, daß Terme vom Typus A_2 (p', d') im *Ca*-Spektrum überhaupt in merklicher Intensität auftreten können (s. unten).

Die Frequenzdifferenz $I_2 - I_1 = 1s^+ - 3d^+$ beträgt $1{,}37 \cdot 10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$[4]), d. h. etwa das 18 fache der entsprechenden Differenz bei Neon. Dieser Unterschied in der Größenordnung gegenüber Neon ist natürlich für die Existenz der Terme A_2 und die Größe der entsprechenden Ionisierungsarbeiten $I_2 - A_2$ belanglos; wir werden deshalb in Analogie zum Neonspektrum auch bei *Ca* erwarten, daß die Termgrößen $I_1 - A_2$ sich erst nach Addition des Betrages $I_2 - I_1$ Ritzisch verhalten und daß die Differenzen $A_2 - A_1$, wenigstens bei genügend großen Dimensionen der äußeren Elektronenbahn, nur wenig von $I_2 - I_1$ verschieden sind. Hinsichtlich der Kombinationen der Terme A_2 und ihrer Intensitäten freilich bedingt die Größe der Differenz $I_2 - I_1$ gegenüber dem Neonspektrum einen wesentlichen Unterschied. Der Kleinheit von $I_2 - I_1$ bei Neon ist es zu danken, daß dort die beiden Reihen von Termen im wesentlichen gleichberechtigt sind. Wird aber die Differenz, wie bei *Ca*, von der Größenordnung der Terme selbst, so ändert sich das Bild in zweierlei Hinsicht. Die Atomzustände der zweiten Art (A_2) werden, da ihre Energiestufen wesentlich höher liegen als diejenigen der Zustände erster Art (A_1), seltener realisiert werden als diese und demnach mit geringerer Intensität im Spektrum vertreten sein; zumal die Kombinationen zwischen zwei Termen zweiter Art werden durch besonders geringe Intensität ausgezeichnet sein. Aber auch in den gekreuzten Kombinationen tritt ein scharfer Unterschied gegenüber dem Neonfalle hervor. Die hohe Lage der Energiestufen A_2 hat nämlich zur Folge, daß spontane Übergänge in der Richtung $A_1 \rightarrow A_2$ in der Regel nicht zustande kommen können. Die Stufen der zweiten Art können demnach zwar als Ausgangsniveaus, in der Regel aber nicht als Endniveaus spontaner Quantensprünge in Erscheinung treten und nehmen also auch aus diesem Grunde neben den Termen erster Art eine Sonderstellung untergeordneten Ranges ein.

Derartige Terme zweiter Art haben wir in den bei Paschen-Götze, l. c. S. 76, 77 als mp_j', md_j' bezeichneten Triplettermen vor uns, und zwar sind diese offenbar den gewöhnlichen Triplettermen $2p_i$ bzw. $3d_i$ „konjugiert" in dem Sinne, daß sie zu gleichen Quantenzuständen des äußeren Elektrons gehören. Es erscheint zweckmäßig, solchen konjugierten Termen allgemein gleiche Serienbezeichnungen zu erteilen und die Terme zweiter Art nur durch den Akzent auszuzeichnen; man hätte dann in der Paschen-Götzeschen Bezeichnung $m = 2$ bzw. 3 zu setzen. Die Terme $2p_j'$, $3d_j'$[1]) sind vorerst nur in den Kombinationen mit

1) Göttinger Vorträge, Juni 1922 (ungedruckt).

2) Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921.

3) Das Elektron ist in der 4_1-Bahn fester gebunden als in der 3_3-Bahn, weil es auf jener in den Edelgasrumpf eindringt, auf dieser aber nicht (Bohr).

4) Vgl. etwa Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922, S. 82; oder A. Fowler, Report on series in line spectra, London 1922, S. 127. — Von der Feinstruktur der Terme sehen wir hier ab.

1) Beim Zustand $3d_j'$ befinden sich beide Valenzelektronen in 3_3-Bahnen, doch haben diese beiden Bahnen vermutlich ganz verschiedene Dimensionen und Ionisierungsspannungen. Das innere Elektron ist eigentlich nicht mehr zu den Valenzelektronen, sondern zur *M*-Schale zu zählen.

den ihnen konjugierten Termen bekannt[1]), d. h. in solchen Quantensprüngen, bei denen das innere Elektron aus dem 3_3- in den normalen 4_1-Zustand zurückfällt, das äußere Elektron aber seinen Quantenzustand 4_2 ($2p$) bzw. 3_3 ($3d$) unverändert beibehält. Die Frequenzen der betr. Liniengruppen sind ungefähr:

$$2p - 2p' = 2{,}23 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$3d - 3d' = 1{,}79 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1};$$

sie stellen zugleich die Differenzen $A_2 - A_1$ konjugierter Terme dar. Diese fallen also in die Größenordnung der Differenz

$$I_2 - I_1 = 1{,}37 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1},$$

und zwar konvergieren sie anscheinend mit wachsender Laufnummer, d. h. mit wachsenden Dimensionen der äußeren Elektronenbahn, gegen $I_2 - I_1$, wie oben gefordert wurde. Daß die Differenzen $A_2 - A_1$ hier so viel stärker als bei Neon von $I_2 - I_1$ abweichen, erklärt sich aus der größeren Wechselwirkung der beiden Serienelektronen. Ob die Terme p', d' auch nach Addition des Betrages $1{,}37 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$ einer Ritzschen Formel genügen, wird sich erst nach Auffindung höherer Glieder mp', md' prüfen lassen.

Bei *Sr* und *Ba* sind die Verhältnisse ähnlich denen bei *Ca*. Modellmäßig besteht der Unterschied darin, daß die 4_1- bzw. 3_3-Bahnen der *Ca*-Valenzelektronen durch 5_1- bzw. 4_3-Bahnen der *Sr*-Elektronen und durch 6_1- bzw. 5_3-Bahnen der *Ba*-Elektronen ersetzt sind (Bohr). Die Zahlwerte für die Termdifferenzen $I_2 - I_1$ und $A_2 - A_1$ ergeben sich wie folgt:

$$Sr \begin{cases} \quad 2p - 2p' = 2{,}09 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \\ \quad 3d - 3d' = 1{,}82 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \\ I_2 - I_1 = 1s^+ - 3d^+ = 1{,}47 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \end{cases}$$

$$Ba \begin{cases} \quad 3d - 3d' = 1{,}5 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \\ I_2 - I_1 = 1s^+ - 3d^+ = 0{,}5 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1} \end{cases}$$

Wie oben bemerkt wurde, hängt das Auftreten der (Bogen-)Terme p', d' nach Bohr mit der Metastabilität des (Funken-)Termes $3d^+$ im positiven Ion zusammen. Das metastabile Ion kann sich während seiner langen Lebensdauer durch Einfangung eines Elektrons neutralisieren; dann aber werden die Störungen des neu gebundenen Elektrons veranlassen, daß das innere Elektron unter Durchbrechung des Auswahlprinzips aus dem $3d$- in den $1s$-Zustand zurückfällt. Befindet sich das äußere Elektron während dieses Vorganges im Zustande $2p$ oder $3d$, so werden dabei die Linien $2p - 2p'$ bzw. $3d - 3d'$ des Bogenspektrums emittiert. Diese Bohrsche Anschauung wird namentlich dadurch gestützt, daß bei *Mg*, dessen Funkenspektrum keinen metastabilen Term aufweist, im Bogenspektrum auch keine Liniengruppen bekannt sind, die man als Gruppen $2p - 2p'$, $3d - 3d'$ ansprechen möchte[1]).

§ 3. Chrom, Mangan.

a) Metastabile *D*-Terme (erster Art) in den Bogenspektren.

Geht man im periodischen System der Elemente von *Ca* aus in der Reihe wachsender Atomgewichte vorwärts, so gelangt man über *Sc*, *Ti*, *V*, *Cr* und *Mn* zur Eisentriade. Im Bereich dieser Elemente vollzieht sich nach Bohr der Umbau der dreiquantigen Elektronengruppe (*M*-Schale) aus einer Achter- zu einer Achtzehner-Konfiguration. Der Grund hierfür liegt nach der Anschauung von Bohr in dem Umstande, daß bei den betr. Atomen und ihren Ionen die Bindung der Elektronen in 3_3-Bahnen beinahe ebenso fest und manchmal sogar fester ist als die Bindung in 4_1-Bahnen. Ein erstes Anzeichen hierfür erblickt Bohr in der schon erwähnten anormalen Größe des $3d^+$-Terms von Ca^+. Um so mehr werden wir bei den folgenden Elementen anormal große $3d$-Terme zu erwarten haben.

Diese Erwartung finden wir in den Bogenspektren von *Mn* und *Cr* bestätigt, welche in letzter Zeit von verschiedenen Seiten, namentlich hinsichtlich ihrer Feinstruktur, untersucht worden sind[2]). Im *Mn*-Spektrum ist der nächst dem Grundterm $1S(4_1)$ größte Term ein fünffacher (metastabiler!) *D*-Term[3]), der (wegen $k = 3$) offenbar einem 3_3-Zustande des Serienelektrons entspricht; er ist um etwa $1{,}7 \cdot 10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$ kleiner als der Grundterm. Genau analog, aber noch charakteristischer sind die Verhältnisse bei *Cr*; hier liegt der fünffache metastabile *D*-Term dem einfachen Grundterm $1S$[4]) so nahe, daß

---

1) Vgl. die folgende Anm. 1).

1) Bemerkenswerterweise gibt es in den Erdalkalispektren außer den oben besprochenen Termen $2p'$, $3d'$ noch andere anormale („gestrichene") Terme, welche auch bei *Mg* und *Be* vorkommen, also sicher nichts mit dem metastabilen Funkenterm zu tun haben können. Man vergleiche Paschen u. Götze, l. c. S. 71, 72, 75, 77, 87, 101. Möglicherweise sind diese Terme ähnlichen Ursprungs wie $2p'$, $3d'$ (Terme „dritter Art"), indem sie zu anderen Zuständen des positiven Ions (d. h. zu anderen Termen des Funkenspektrums) gehören.

2) M. A. Catalan, Phil. Transactions **223**, 127, 1922; H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923.

3) Bei Sommerfeld, l. c., als *D* (ohne Akzent) bezeichnet. — Die Existenz dieses *D*-Termes verbietet es, die Linie $1S - 1p_2$ als Resonanzlinie anzusprechen, da auch (ultrarote) Kombinationen $D_i - 1p_2$ möglich sind.

4) Die Bezeichnung der Terme in der oben genannten Arbeit von Gieseler ist nicht glücklich. Eine Übersicht

die beiden Terme in manchen Liniengruppen (SP, DP) zusammen wie ein einziger sechsfacher Term kombinieren; es ist z. B.

$$1S - D_0 = 157{,}6, \quad 1S - D_4 = 714{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

b) Metastabile Zustände des positiven Ions (Funkenterme).

Daß es auch in den Funkenspektren von Cr und Mn metastabile Terme gibt, läßt sich noch nicht mit Sicherheit nachweisen, ist aber mindestens sehr wahrscheinlich. Ist die Vermutung Catalans[1]) richtig, daß die Mn-Funkenmultipletts bei $\lambda = 2900$ und 3500 ihrer Serienzugehörigkeit nach den Mn-Bogenmultipletts bei $\lambda = 2800$ und 5400 entsprechen, so beträgt die Differenz $1S^+ - D^+$ bei Mn^+ nur $0{,}53 \cdot 10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$, wodurch die Metastabilität des Zustandes D^+ wohl garantiert wäre. Theoretisch wird man sogar mehrere metastabile Mn^+- (bzw. Cr^+-)Ionen erwarten dürfen. Sei etwa die Zahl der 4_1- bzw. 3_3-Elektronen im neutralen unangeregten Mn-Atom z_1 bzw. z_3. Durch Entfernung eines 4_1-Elektrons erhält man das stabile Mn^+-Ion (I_1), welches demnach $z_1 - 1$ 4_1 und z_3 3_3-Elektronen besitzt. Wird in diesem durch weitergehende Anregung ein Elektron aus einer 4_1- in eine 3_3-Bahn befördert, so geht es in den metastabilen Zustand I_2 über, welcher $z_1 - 2$ 4_1- und $z_3 + 1$ 3_3-Elektronen aufweist; diesem Zustand entspricht vermutlich der Term D^+. Andererseits aber kann der ionisierende Eingriff statt an einem 4_1-Elektron auch an einem 3_3-Elektron erfolgen, welches ja nur wenig fester gebunden ist; dieser Vorgang dürfte einen neuen metastabilen Zustand I_3 mit z_1 4_1- und $z_3 - 1$ 3_3-Elektronen realisieren. Wir weisen darauf hin, daß die Anregung jenes I_2-Zustandes von Mn^+ (D^+) genau der Anregung des I_2-Zustandes von Ca^+ ($3d^+$) entspricht, dagegen die Anregung jenes I_3-Zustandes von Mn^+ der Anregung des I_2-Zustandes von Ne: im einen Fall erfolgt die Anregung in zwei Schritten durch Angriff an zwei Elektronen der losest gebundenen Gruppe (4_1), im anderen Fall in einem Schritt durch Angriff an einem Elektron einer nur wenig fester gebundenen Gruppe (3_3, 2_1). Die Fälle von Ca und Ne erweisen sich hiernach als Extremfälle des allgemeinen Mn-Falles: Bei Mn^+ kann die Verteilung der Elektronen auf die Bahntypen 3_3 und 4_1 vom normalen Zustand I_1 aus durch verschiedenartige Anregung (Energiezufuhr!) nach beiden Richtungen variiert werden, wie die folgende Tabelle lehrt:

	3_3	4_1
Mn normal	z_3	z_1
Mn^+ I_2	$z_3 + 1$	$z_1 - 2$
Mn^+ I_1	z_3	$z_1 - 1$
Mn^+ I_3	$z_3 - 1$	z_1

Bei Ca^+ dagegen kann die Elektronenverteilung wegen $z_3 = 0$ nur in der einen Richtung $I_1 \rightarrow I_2$ variiert werden, bei Ne^+ wiederum nur in der umgekehrten Richtung $I_1 \rightarrow I_3$ (weil eine Gruppe von 5 ($= 4 + 1$) 2_1-Elektronen nicht stabil ist; Bohr). Diese Überlegung, im Zusammenhang mit der Feststellung, daß die Zustände I_2 und I_3 prinzipiell völlig gleichberechtigt sind (sie unterscheiden sich ja lediglich in ihrem Anregungsvorgang), dürfte ungeachtet ihres hypothetischen Charakters die Wesensverwandtschaft aller nicht-Ritzschen Terme in neuem Lichte zeigen. Es sei noch bemerkt, daß durch weitergehende Variation der Elektronenverteilung (z. B. $z_3 - 2$, $z_1 + 1$) möglicherweise noch mehr metastabile Mn^+-Zustände realisiert werden können.

c) Terme zweiter Art in den Bogenspektren.

Die Existenz metastabiler Mn^+-Ionen läßt nach Bohr das Auftreten von Termen zweiter Art im Mn-Bogenspektrum erwarten. In der Tat weisen Catalan und Sommerfeld (l. c.) in demselben zwei (fünffache) D-Terme nach, welche entgegen der Auswahlregel mit dem Term D (s. oben) kombinieren und demnach offenbar als Terme zweiter bzw. dritter Art zu deuten sind. Bei Sommerfeld werden sie als D^x, D^y bezeichnet; die aus je 13 Linien bestehenden Multipletts $D - D^x$ und $D - D^y$ liegen bei $2{,}5$ bzw. $3{,}1 \cdot 10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$. Daß es gerade D-Terme ($k = 3$) sind, legt die Vermutung nahe, daß die zugehörigen Zustände des Mn-Atoms sich von den Zuständen $1S$ (Grundzustand) und D (metastabiler Zustand) wiederum nur durch die Verteilung der $z_1 + z_3$ äußeren Elektronen auf die

über die Termgrößen lehrt überzeugend, daß der bei Gieseler als P_2 bezeichnete einfache Term der Grundterm ist und zweckmäßig mit $1S$ bezeichnet wird. Die mit p_i, p_i', p_i'', p_i''', d_i^1 bezeichneten fünffachen Terme sind D- bzw. B-Terme (vgl. Sommerfeld, l. c., S. 52, Anm. 1). Die 4 dreifachen Terme endlich, die bei Gieseler teils als s- teils als d-Terme angesprochen werden, sind sämtlich P-Terme. Es sei insbesondere darauf hingewiesen, daß der Gieselersche Tripletterm „s_1, s_2, s_3" die gleichen Zeeman-Aufspaltungen hat wie die Tripletterme „d_1^1, d_2^1, d_3^1"; die Landeschen Faktoren g sind: $g_1 = 5/2$, $g_2 = 11/6$, $g_3 = 5/3$. Auch für den Term „s_1" gilt $g_1 = 5/2$, nicht $g_1 = 7/3$, wie eine genauere Prüfung der Quellen (W. Hartmann, Diss. Halle 1907, R. Richter, Diss. Göttingen 1914, S. 20, Zeile 21 bis 24, S. 21, Zeile 1 bis 3) lehrt.

1) l. c. S. 162 unten.

Bahntypen 4_1 und 3_3 unterscheiden, so daß im einzelnen Falle kaum zwischen einem energetisch ausgezeichneten 3_3-Serienelektron und den 3_3-Elektronen des Atomrumpfes unterschieden werden kann[1]). Alle übrigen Terme des *Mn*-Bogenspektrums, soweit sie überhaupt hinsichtlich ihrer Feinstruktur einwandfrei analysiert sind, z. B. auch die von Sommerfeld als P^x, P^y bezeichneten Tripletterme, kombinieren durchaus normal und lassen sich im übrigen in ein einfaches Serienschema s, p, d, b; S, P, D, B einordnen, das dem Serienschema der Erdalkalien sehr verwandt ist[2]).

Bei Chrom liegen die Verhältnisse, soweit man sie übersehen kann, ganz ähnlich wie bei *Mn*. Im *Cr*-Funkenspektrum sind noch keine Serienzusammenhänge gefunden. Im *Cr*-Bogenspektrum kennt man aus den Untersuchungen von Gieseler (vgl. Anm. 4, S. 107) außer dem Grundterm $1S$ und dem metastabilen Term D

1) Allerdings wird es auch hier ungleichwertige Gruppen von 3_3-Elektronen geben, vgl. Anm. 1), S. 106. Dieser Umstand verhindert eine eindeutige Zuordnung der Terme D^x, D^y zu den oben besprochenen Zuständen I_2, I_3 des Mn^+-Ions.

2) Unter Beiseitelassung der bereits von Catalan serienmäßig geordneten Terme s, p, d, b sowie der im Texte erwähnten Terme D^x, D^y deutet die folgende Tabelle an, wie wir die von Catalan und Sommerfeld behandelten Terme bezeichnet wissen möchten:

4 normal kombinierende Tripletterme P, 2 ebenfalls normale fünffache B-Terme und 3 anormal (mit D) kombinierende fünffache D-Terme; die letzteren sind offenbar gleichen Ursprungs wie die Terme D^x, D^y von *Mn*.

An Kombinationen sind beobachtet:
H. S.: $1S - 1P$, $2P$ ($3P$, $4P$ ultraviolett);
II. *N. S.*: $1P - 1S$, $2S$, $3S$; $2P - 1S$, $2S$, $3S$;
I. *N. S.*: $1P - 3D$, $4D$, $5D$; $2P - 3D$, $4D$, $5D$;
außerdem $3D - 3P$, $4P$.

Bei dieser Deutung der Terme muß man allerdings erhebliche Abweichungen von der Rydberg-Formel in Kauf nehmen; doch liegen diese Abweichungen jeweils in der gleichen Richtung wie die bekannten (zum Teil kleineren) Abweichungen der *Ca*-Terme S, P, D. Tatsächlich entbehrt die Rydberg-Formel bei komplizierten Atomen ja auch ihrer theoretischen Begründung; man wird unter solchen Umständen nur Temperaturabhängigkeit, Feinstruktur, Zeemaneffekt und dergl. als Kriterien für die Serienzugehörigkeit der Linien ansehen dürfen.

Die Feinstrukturen der D-Terme folgen der allgemeinen Regel, daß sie mit wachsender Laufnummer rasch enger werden. Dagegen haben die P-Tripletts einen unregelmäßigen Gang, der, wie wir glauben, mit den Abweichungen von der Rydberg-Formel ursächlich zusammenhängt. Wir weisen hierzu nur auf folgenden Umstand hin. Bestimmt man die Termgrößen mittels des Catalanschen Termwertes $1S = 59937$ cm^{-1} und ermittelt man den Rydbergschen Parameter a aus der Gleichung mP bzw. $mD = \frac{R}{(m+a)^2}$, so sind diejenigen Terme, welche $a > 0$ ergeben (es sind die Terme $1P$, $2P$), im Sinne von Sommerfeld (l. c. § 4), „regelrechte Terme", die übrigen, welche $a < 0$ ergeben, „verkehrte Terme".

Bezeichnung nach Catalan	$1S$	$2S$	$3D$	$1P + C$	$1P$	—	—	—	—	$3S$	—
„ „ Sommerfeld .	$1S$	—	—	P'	P	P^x	P^y	D	D'	—	B
Serienbezeichnung	$1S$	$2S$	$3S$	$1P$	$2P$	$3P$	$4P$	$3D$	$4D$	$5D$	$4B$

München, Institut f. theor. Physik, Januar 1923.

(Eingegangen 30. Januar 1923.)

Der Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken.

Von G. Hoffmann.

Unter dem gleichen Titel habe ich in der Zeitschrift für Physik im vorigen Jahr[1]) eine Arbeit veröffentlicht, in der ich den Nachweis führte, daß es einen in diesem Sinne zu deutenden Vorgang gibt, der sich quantitativ verfolgen läßt und charakteristische Eigenschaften zeigt. Die Ergebnisse der Arbeit sind dadurch erzielt worden, daß sie sich auf die Erfahrung zahlreicher Vorversuche stützte und daß ein besonders hoch empfindliches Elektrometer benutzt wurde. Ich habe mich zum erstenmal mit dem Problem des Elektrizitätsüberganges zwischen Metallelektroden, die auf kleinen Abstand einander genähert waren, im Jahre 1909 befaßt — Vortrag auf der Naturforscherversammlung 1910 in Königsberg[1]). Vor und während meiner Arbeiten ist das Problem in mannigfaltigster Weise von verschiedenen Autoren behandelt worden[2]). Ich würde nie Veranlassung genommen haben, auf die Bewertung der verschiedenen Arbeiten untereinander einzugehen, wenn nicht von Herrn Rother, der auch auf diesem Gebiet gearbeitet hat, in einem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Leipzig an drei Stellen dieses Vortrages mit Nachdruck auf die Existenz eines besonderen Effektes hingewiesen wäre, den er im Jahre 1911 zum erstenmal nachgewiesen haben will[3]).

Ich behaupte auf Grund meiner Erfahrungen, daß es sich bei seinen 1911[4]) und 1914[5])

1) Zeitschr. f. Phys. 4, 363, 1921.

1) Diese Zeitschr. 11, 961, 1910.
2) Vgl. Literatur Zeitschr. f. Phys. 4, 363, 1921.
3) Diese Zeitschr. 23, 423, 1922.
4) Diese Zeitschr. 12, 671, 1911.
5) Ann. d. Phys. 44, 1238, 1914, Dissertation Leipzig 1914.

publizierten Messungen nicht um den Elektrizitätsaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken gehandelt hat, sondern im wesentlichen um die Eigenschaften einer schlecht leitenden Zwischenschicht zwischen seinen Kontakten, eine Ansicht, die ich schon in der Arbeit 1921 geäußert habe. Beschränkt Herr Rother seinen Prioritätsanspruch auf die Eigenschaften dieser Zwischenschicht, so bin ich einverstanden, ich sehe aber keinen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften dieser Zwischenschicht und den von Lilienfeld und Millikan beobachteten Entladungserscheinungen im extremen Vakuum, auf den doch Herr Rother nach seinem Vortrag großen Wert zu legen scheint.

Es handelt sich bei dem Elektrizitätsübergang durch freie Räume zwischen Metallen stets in der Trennungsstrecke um sehr hohe Feldstärken von Millionen Volt pro Zentimeter, man ist also entweder auf sehr hohe Spannungsdifferenzen oder sehr kleine Abstände angewiesen. Bei meinen 1910 publizierten Messungen operierte ich in einem Vakuum, das so gut war, daß bei den benutzten Gefäßdimensionen und Spannungen zwischen 100 und 500 Volt keine übliche Gasentladung auftreten konnte. Es wurden hochglanzpolierte Kontaktstücke (Platin, Stahl) einerseits an Spannung, andererseits an ein Dolezalek-Elektrometer angelegt. Der Abstand Null wurde dadurch festgelegt, daß bei Anlegung einer kleinen Spannung (1 Volt) Ladung auf das Elektrometer überging. Nachdem dann mit einem besonderen Magnetapparat ein durch optische Interferenzen gemessener Abstand von einer halben bis zu 3 Wellenlängen hergestellt war, wurde die Spannung so lange erhöht, bis eine Entladung einsetzte. Es zeigte sich, daß die notwendige Spannung innerhalb der Beobachtungsfehler proportional den eingestellten Abständen war. Es wurden so kritische Feldstärken bestimmt — für Platin etwa $4 \cdot 10^6$ Volt/cm. Die Übergangsströme konnten konstatiert, aber nicht gemessen werden, weil sie im Lauf kurzer Zeit stark zunahmen. Bei stärkeren Entladungen wurden die Metalloberflächen mikroskopisch sichtbar korrodiert, auch bei schwächsten Entladungen zeigte sich die Bildung von Entladungsstaub durch die Abnahme der kritischen Feldstärke im Lauf der Meßreihen.

Meine 1921 publizierten Messungen vermeiden die Kontaktprobe zur Konstatierung des Abstandes Null, weil hierbei die Elektroden elektrisch und mechanisch korrodiert werden. Statt dessen trat eine auf elektrostatischen Influenzmessungen beruhende Abstandsmessung. Ferner wurde durch ein Spezialelektrometer die zur Erkennung eines Entladungsphänomens notwendige Elektrizitätsbewegung auf eine ganz winzige Größe beschränkt (10^{-17} bis 10^{-15} Amp.). Der Erfolg dieser und anderer in der Arbeit genauer angegebenen Maßnahmen ist die sichere Konstatierung, daß bei Erreichung einer bestimmten für das untersuchte Metall charakteristischen Feldstärke ein Strom einsetzt, der mit wachsender Feldstärke rapid ansteigt. Der Austritt negativer Elektrizität ist bevorzugt. Die kritischen Feldstärken fanden sich ungefähr mit dem früheren Wert in Übereinstimmung. Es wurden 5 Metalle untersucht, auch Kombinationen zweier verschiedener Metalle. Es wurde hingewiesen auf den Zusammenhang mit den Millikanschen Entladungserscheinungen im extremen Vakuum. Ferner wurde die Unipolarität der Erscheinung zur Erklärung der Wirkung der Kristalldetektoren benutzt[1]). Unmittelbar evident ist auch der Zusammenhang mit den Lilienfeldschen Beobachtungen, auch dort treten, wie man überschläglich aus den Versuchsdaten errechnen kann, lokale Feldstärken von Millionen Volt pro Zentimeter auf.

Vergleichen wir mit diesen Befunden die Rotherschen Arbeiten: 1911 eine Vornotiz, 1914 die Dissertation, 1922 eine Beschreibung einer Versuchsanordnung ohne genaue Angabe von neuen Meßdaten. Alles Wesentliche ist in der Arbeit 1914 enthalten: Optisch genau geschliffene und polierte Flächen von Iridium und Gold werden auf einem Interferometer montiert und in einem Vakuum von 0,5 mm *Hg* untersucht. Kontaktprobe mit 0,3 Volt. Dann Abstandseinstellung zwischen 20 und 560 $\mu\mu$, Anlegung von Spannungen zwischen 1 und 10 Volt und Strommessung durch Aufladung eines Dolezalek-Elektrometers von der Größenordnung 10^{-14} bis 10^{-12} Ampère. Soweit nun bei einem bestimmten Abstand Ströme gemessen werden konnten, zeigt sich Proportionalität zwischen Strom und Spannung, es existiert eine Zwischenschicht, die nach Angaben des Verfassers dem Ohmschen Gesetz gehorcht und von ihm als Elektronenatmosphäre angesprochen wird. Herr Rother sucht dann auf Grund der geometrischen Verhältnisse in der Nähe der Kontaktstelle Schlüsse zu ziehen auf die Leitfähigkeit in einzelnen Teilen dieser Elektronenschicht.

Nach meinen Erfahrungen möchte ich das ganze Phänomen erklären durch die Bildung von Entladungsstaub schon bei der Kontaktprobe, bei der auch die Flächen an der Berührungsstelle deformiert werden. Entladungsstaub muß sich beim Übergang der relativ beträchtlichen Elektrizitätsmengen bilden. Dieser

1) Diese Zeitschr. **22**, 422, 1921.



Metallstaub spielt eine sehr wesentliche Rolle durch Brückenbildung bei Benutzung so winziger Abstände. Er erklärt das Bestehen des Ohmschen Gesetzes; die Reproduzierbarkeit spricht nicht gegen diese Erklärung, es braucht nur jedesmal in genau der gleichen Weise vorgegangen zu werden.

Bei den größten Abständen und den kleineren Spannungen gibt Herr Rother als Strom den Wert Null an, offenbar herrscht hier Isolation. Berechnet man nun aus seinen Beobachtungen aus dem ersten Auftreten eines Stromes und den dabei vorhandenen Abständen und Spannungen die kritischen Feldstärken im Sinne meiner Betrachtungsweise, so ergibt sich für Iridium 360000 Volt/cm, für Gold 57000 Volt/cm; das sind nach meinen Erfahrungen ganz außerordentlich niedrige Werte. Ich habe keine Messungen an Iridium und Gold ausgeführt. Da aber Platin-Iridium mit $4{,}8 \cdot 10^6$ Volt/cm bei meinen Messungen an der Spitze steht und selbst Blei $2{,}2 \cdot 10^6$ Volt/cm zeigt (Kupfer, Aluminium, Zink liegen zwischen diesen Werten), so halte ich jene Werte für sehr unwahrscheinlich und betrachte sie als Beweis für die Existenz von Entladungsstaub, da dieser stets die kritische Feldstärke herabsetzt.

Nach meinem Dafürhalten ist bei jeder Kontaktüberbrückung der Elektronenaustritt der Primäreffekt (sofern nicht Metallstaub Brücken bildet), die Elektronen werden dann nach Durchlaufung größerer Spannungsdifferenzen das Metall beim Aufprall korrodieren, vielleicht auch beim Austritt am Metallgefüge rütteln und Entladungsstaub erzeugen. Dieser Entladungsstaub erschwert die quantitative Arbeit außerordentlich, es handelt sich um ein sehr mühsames Experimentalgebiet. Daher halte auch ich meine Zahlenwerte nicht für exakte Grundlagen, um daraus Atomkonstanten zu entnehmen, sondern sie dienen nur zur ersten Orientierung; weitere Erfolge können aber nur erzielt werden mit großen Mitteln und mit Benutzung aller vorangegangenen Erfahrungen.

In diesem Sinn ist der neuen Rotherschen Versuchsanordnung großes Interesse entgegenzubringen, da hier im höchsten erreichbaren Vakuum unter Benutzung aller erdenklichen Reinigungsmöglichkeiten gearbeitet werden soll. Die im Vortrag angegebenen vorläufigen Versuchsresultate ergeben, nach meiner Betrachtungsweise umgerechnet, kritische Feldstärken, die von gleicher Größenordnung sind wie die von mir gefundenen Werte, auch steigt der Strom mit wachsender Spannung stark an. Hoffentlich gelingt die Überwindung der hohen experimentellen Schwierigkeiten, so daß wir bald genauere Daten auf diesem in verschiedener Richtung bedeutungsvollen Gebiet erhalten.

Königsberg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. Dezember 1922.)

Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn H. Maurer zu meinem Aufsatz: „Magnetische Permeabilität eines künstlichen magnetischen Mediums“.

Von Alexander Goldhammer.

In meiner Arbeit[1]) zeigte ich, daß der experimentell gefundene Wert der Permeabilität eines künstlichen magnetischen Mediums ($\mu = 2{,}40$) mit dem aus der Poissonschen Formel

$$\mu' = \frac{1 + 2g + \dfrac{2 - 2g}{\mu_0}}{1 - g + \dfrac{2 + g}{\mu_0}} \qquad (1)$$

berechneten ($\mu' = 2{,}38$) bis auf 1 Proz. übereinstimmt. Die experimentelle Bestimmung von μ erfolgte bei 5 Feldstärken (zwischen 18,8 bis 341,0 Gauß) ergab aber fast einen und denselben Wert für μ (2,393—2,413). Nur ein kleiner Zuwachs von μ, der aber fast an die Grenzen dsr Beobachtungsfehler fällt — konnte bemerkt werden. Um die Permeabilität μ' aus (1) berechnen zu können, nahm ich für μ_0 einen Mittelwert aus den in Landolts Tabellen[2]) gegebenen Werten der Permeabilität des harten Stahls für verschiedene Feldstärken von 1 bis 500 Gauß, und zwar $\mu_0 = 70$.

Herr H. Maurer[3]) berechnet nun μ' für die einzelnen Feldstärken, indem er für μ_0 die Landoltschen Zahlen benutzt, und findet, daß die aus (1) berechneten Werte von μ' im Intervall von 100,0 bis 341,0 Gauß, über 3 Proz. abnehmen, während die von mir experimentell bestimmten — zunehmen. Dabei schreibt Herr Maurer: „In Wirklichkeit dürfte es ausgeschlossen sein, daß in diesem Intervall im vorliegenden Falle mit wachsender Feldstärke die Permeabilität des Konglomerats zunimmt, während diejenige der eingelagerten magnetisierbaren Kugeln abnimmt . . . . . . Vielleicht liegt hier ein systematischer Fehler vor“.

Um die Unrichtigkeit dieser Überlegungen zu zeigen, werden wir zunächst auf dem strengen

1) Diese Zeitschr. **23**, 247, 1922.
2) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 4 Aufl., S. 1234. Berlin 1912.
3) Diese Zeitschr. **23**, 346, 1922.

Boden der Poissonschen Theorie stehen. Diese Theorie fordert, daß die den magnetischen Körper bildenden Kugeln so klein sind, daß die Wirkung einer von ihnen auf die benachbarten, wenn ein solcher Körper in ein magnetisches Feld gelegt wird, verschwindend klein ist[1]), und darum auf jede Kugel eines solchen Mediums nur das äußere magnetische Feld H_e wirkt. In diesem Falle ergibt sich die wahre magnetisierende Kraft im Inneren jeder Kugel

$$H_i = H_e - H_e \frac{\varkappa_0 P}{1 + \varkappa_0 P} = H_e \frac{3}{\mu_0 + 2}, \quad (2)$$

wo $\varkappa_0$ bzw. μ_0 die Suszeptibilität bzw. die Permeabilität des Kugelmaterials, P der Entmagnetisierungsfaktor ist, der für eine Kugel den Wert $\frac{4}{3}\pi$ annimmt. Nun seien alle Kugeln von Stahl. Dann wird μ_0 nicht mehr eine Konstante, sondern wird sich mit der Feldstärke, nämlich mit H_i, ändern. Um jetzt die Formel (1) mit der Erfahrung vergleichen zu können, wollen wir zuerst aus (2) die Werte von μ_0 berechnen, die den verschiedenen äußeren Feldstärken entsprechen und wir bekommen leicht folgende kleine Tabelle:

H_e	18,8	100,0	163,0	222,0	341,0
H_i	1,26	5,94	9,44	12,54	18,17
μ_0	42,6	48,5	49,8	51,1	54,3[2])

Wir sehen hier, daß längs des ganzen Intervalls 18,8—341,0 Gauß μ_0 — und damit auch μ' — zunimmt. Es ergibt sich für

$$\mu_0 = 42{,}6 - \mu' = 2{,}328;$$

für

$$\mu_0 = 54{,}3 - \mu' = 2{,}357.$$

Somit beträgt der ganze Zuwachs nur 1,2 Proz.!

Welche Änderungen müssen wir denn jetzt in die vorliegende Betrachtung einführen, um vom Idealfall unendlich kleiner Kugeln zu unserem künstlichen Medium überzugehen! Wir können nicht mehr die ganze Wirkung aller Kugeln auf eine von ihnen vernachlässigen und es ist klar, daß diese Wirkung die äußere Feldstärke H_e zu H_e' vergrößern wird (dabei wird H_e' im allgemeinen nicht const), was auch eine Vergrößerung von H_i und μ_0[3]) zur Folge hat. Dabei müssen aber μ_0 und folglich μ', immer wachsen, da zur Erreichung des maximalen Wertes von $\mu_0 = 98$ eine Feldstärke von $H_e' = 3333$ Gauß nötig ist. Meine Beobachtungen scheinen eine solche Zunahme zu bestätigen. Somit können wir mit Recht behaupten, daß es überflüssig ist, durch einen systematischen Fehler in meiner experimentellen Bestimmung von μ den Zuwachs von μ erklären zu wollen.

Herr Maurer schreibt weiter, daß „die Permeabilität der Stahlsorten recht verschieden sein kann“ und daß „um eine zuverlässige Vergleichung der beobachteten und berechneten Permeabilitäten durchführen zu können, müßte man wohl auch die Permeabilität des verwendeten Stahlmaterials selbst experimentell bestimmen“, und dazu empfiehlt er, einen Stahlzylinder zu benutzen, der nach einer Bestimmung seiner magnetischen Eigenschaften in „kleine gleich große Stücke“ zerschnitten werden sollte.

Nun ist es aber klar, daß diese Stahlmaterialuntersuchung ganz unnütz wäre, weil wir die wahre magnetisierende Kraft H_i für unsere Kugeln im künstlichen Medium, nicht berechnen können. (Ohne darauf einzugehen, daß aus einem Stahlzylinder eine Menge von gleich großen Kugeln, welche die Poissonsche Formel (1) verlangt, zu verfertigen — keine leichte Aufgabe wäre). Außerdem ist zu beachten, daß μ_0 in der Formel (1) nur als eine Korrektion zur Mossetti-Clausiusschen Formel

$$\mu' = \frac{1 + 2g}{1 - g}$$

aufgefaßt werden muß.

Kasan, Dezember 1922.

(Eingegangen 21. Januar 1923.)

1) Mascart et Joubert: „Leçons sur l'électricité et le magnetisme“. T. 1, p. 177 et 422. Paris 1882.

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 523. Leipzig u. Berlin 1910.

3) μ_0 als Funktion von H_i ergibt sich aus den Landoltschen Tabellen.

Färbung rotierender Scheiben bei doppelter Beleuchtung.

Von A. Steichen.

Die schönen Versuche mit farbigen Schatten sind allgemein bekannt. Unbekannt scheint es aber zu sein, daß man ein ähnliches und in mancher Hinsicht schöneres Spiel komplementärer Farben mit rotierenden Scheiben erhalten kann.

Versuchsanordnung.

Auf eine weiße Scheibe malt man tiefschwarze Flächen in symmetrischer Anordnung, oder umgekehrt weiße Flächen auf eine tief schwarze Scheibe. Diese Scheibe wird in rasche Umdrehung versetzt und gleichzeitig mit stetigem und intermittierendem Lichte beleuchtet. Das stetige Licht darf nicht grell sein. Sehr gut bewährt sich eine gewöhnliche elektrische Glühlampe, in deren Stromkreis man einen passenden Widerstand einschaltet.

Das Licht ist dann gelblich. Intermittierendes Licht erhält man leicht mit dem Projektionsapparat. Sehr zu empfehlen ist eine Bogenlampe im Apparat. Den Lichtkegel macht man stark konvergent. In die engste Stelle des Strahlenganges stellt man eine durchlochte rotierende Scheibe so, daß das Licht in gleichen Zeitabständen regelmäßig unterbrochen wird. Das Licht der Bogenlampe muß grell sein, da es für das Auge viel an Helligkeit einbüßt durch die raschen und relativ langen Unterbrechungen. Meine Scheibe hat nur 6 Löcher von je 1 cm² bei einem Scheibendurchmesser von 30 cm. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der beiden Scheiben paßt man so aufeinander ab, daß die Sektoren auf der beleuchteten Scheibe scheinbar stille stehen. Beide Lichter lassen sich leicht beliebig färben durch Einschalten geeigneter Gläser. Auf der rotierenden Scheibe erhält man ein schönes Spiel komplementärer Farben.

Versuchsergebnisse.

Ohne Mühe lassen sich folgende Tatsachen feststellen:

1. Beleuchtung mit intermittierendem Lichte allein reicht nicht hin zur Erzeugung komplementärer Farben. Stetiges Licht muß hinzukommen.

2. Beleuchtet man die rotierende Scheibe nur mit intermittierendem Lichte, so erscheinen die schwarzen Felder stets schwarz, wie auch immer die Farbe des Lichtes sein mag. Die weißen Flächen nehmen die Farbe des Lichtes an.

3. Beleuchtung einer „ruhenden" Scheibe mit stetigem und mit intermittierendem Licht ruft nie komplementäre Färbung hervor. Nur die doppelt beleuchtete „rotierende" Scheibe zeigt diese Farben.

4. Komplementäre Färbung zeigt sich bloß auf den Ringen der Scheibe, in denen schwarze und weiße Felder miteinander abwechseln. Gleichmäßig schwarze, ununterbrochene Ringe bleiben immer schwarz.

5. Die besten Wirkungen erzielt man, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeiten so geregelt sind, daß die beleuchtete Scheibe scheinbar still steht.

6. Die weißen Felder nehmen eine Farbe an, die der des intermittierenden Lichtes ähnlich ist. Die schwarzen Flächen färben sich komplementär zu den weißen Feldern.

7. Die Farbe der schwarzen Flächen gleicht der Farbe des Schattens der Befestigungsmutter der Scheibe, der zum intermittierenden Lichte gehört und vom stetigen Lichte getroffen wird. Die weißen Felder sind in ihrer Farbe dem Schatten der Befestigungsmutter ähnlich, der zum stetigen Lichte gehört und vom intermittierenden Lichte beleuchtet wird.

8. Die Helligkeit der Farben hängt ab vom Mischungsverhältnis von Weiß und Schwarz. Davon überzeugt man sich leicht, indem man einen schwarzen Stern auf weißem Grunde (oder umgekehrt) rotieren läßt.

9. Je tiefer das Schwarz der Sektoren, um so schöner werden die Kontraste und die Farben.

10. Bei sehr dunkeln Farben kommt es gelegentlich vor, daß einem an einem Tage eine Farbe dunkelgrün und zu einer andern Zeit unter scheinbar gleichen Umständen dunkelblau zu sein scheint. Das dürfte seinen Grund darin haben, daß die Lichtfilter keine reinen Farben geben und daß die Helligkeit einer Lampe schwankt. Es ist aber auch möglich, daß es eine Folge von Ermüdung oder dergleichen ist, denn wenn mehrere Personen gleichzeitig beobachten, kommt es zuweilen vor, daß die einen eine Farbe dunkelgrün, die andern dieselbe Färbung dunkelblau nennen.

Erklärungsversuch.

Die ganze Erscheinung dürfte sich ungezwungen wie folgt erklären lassen. Tatsache 7 deutet darauf hin, daß wir hier ein Gegenstück zu den farbigen Schatten haben.

Das intermittierende Licht trifft die beleuchtete Scheibe immer in relativ derselben Stellung. Es wird von den schwarzen Flächen absorbiert und von den weißen Flächen zurückgeworfen. Darauf deutet Tatsache 2 hin. Die schwarzen Partien verhalten sich somit für das Auge wie Schatten.

Im stetigen Licht allein erscheint die rotierende Scheibe mit hellen und dunkeln Ringen bedeckt. Für das Auge erhalten wir somit hier eine Beleuchtung der ganzen Scheibe mit einer Mischung von Weiß und Schwarz. Für das Auge ist keine Stelle der Scheibe durch Absorption bevorzugt. Das läßt uns die Tatsache 3 verstehen. Diese Beleuchtung ruft nun im Auge die komplementäre Färbung der schwarzen Flächen hervor, ähnlich der komplementären Färbung eigentlicher Schatten im gewöhnlichen Versuch. Hierauf deutet auch Tatsache 7 hin. Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich auch die übrigen Tatsachen leicht verstehen. Das stetige Licht leistet aber noch etwas mehr. Der bereits erwähnte graue Schleier wirkt auch kontrastverstärkend, ähnlich dem Seidenpapier im bekannten Meyerschen Versuch.

Hiermit ist die Erscheinung mit den gewöhnlichen farbigen Schatten in Zusammenhang gebracht. Wie man letztere zu erklären hat, ist eine Frage der Psychologie.

Einige Angaben über zweckmäßige Scheiben.

1. Prachtvolle Erscheinungen erhält man mit einem großen tiefschwarzen Stern auf weißem Grunde, besonders wenn man das intermittierende Licht rot und das stetige Licht grün färbt.

2. Sehr zu empfehlen ist eine Scheibe, die auf einem äußeren, 4 cm breiten weißen Ring 6 schwarze Sektoren und auf einem innern 4 cm breiten schwarzen Ring 6 weiße Sektoren hat. Die schwarzen und die weißen Sektoren bringt man paarweise auf 3 unter einem Winkel von 60^{0} zueinander geneigten Durchmessern an. Allen Sektoren gibt man dieselbe Länge in der Richtung des Durchmessers (2 cm auf meiner Scheibe) und dieselbe Winkelbreite (Zentriwinkel = 18^{0} auf meiner Scheibe). Die einzelnen Sektoren liegen symmetrisch in ihren entsprechenden Kreisen. Man erhält so eine einfache Vertauschung von Weiß und Schwarz in den beiden Ringen.

Beiden Scheiben kann man einen Durchmesser von 21 cm geben. Um den Mittelpunkt einer jeden Scheibe läßt man eine runde Fläche von 5 cm Durchmesser weiß, um gleichzeitig die farbigen Schatten der Befestigungsmutter beobachten zu können. An diesen beiden Scheiben lassen sich die meisten Beobachtungen machen.

3. Handelt es sich nur darum, einen recht überraschenden und geradezu verblüffenden Versuch vorzuführen, dann ist die folgende Scheibe sehr zu empfehlen. Auf eine weiße Scheibe von ungefähr 18 cm Durchmesser malt man parallele, tiefschwarze Streifen von 1 cm Breite, so daß die ganze Scheibe von einem System gleich breiter schwarzer und weißer Streifen bedeckt wird. Man sorge für gute Symmetrie. Bei meiner Scheibe ist der mittlere Streifen schwarz. Mit dieser Scheibe erhält man je nach den relativen Umdrehungsgeschwindigkeiten die verschiedenartigsten gefärbten Muster.

Dieser Versuch läßt sich noch einfacher ausführen. Man beleuchtet die rotierende Scheibe mit der Zimmerlampe (stetig) und mit der Phosphoreszenzlampe von Puluj (intermittierend). Man verliert jedoch auf diese Weise den Vorteil, die beiden Lichter leicht beliebig färben zu können. Das ist jedoch kein wesentlicher Nachteil, denn Farbenfilter sind nicht erforderlich, wenn es nur darauf ankommt, überhaupt komplementäre Färbung zu erhalten.

Es waren Versuche dieser Art, die mich vor zwei Jahren zufällig auf diese Erscheinung führten. Ich kann mir nur schwer vorstellen, daß nicht auch andere Ähnliches beobachtet haben. In der mir zur Verfügung stehenden Literatur finde ich jedoch nichts erwähnt, das auf diese Erscheinungen hindeutet.

Bombay (Indien), St. Xavier's College, 15. Dezember 1922.

(Eingegangen 6. Januar 1923.)

BESPRECHUNGEN.

J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik. I. Teil: Die elektrischen Quanten. 2. umgearbeitete Auflage. VII u. 95 S. Leipzig, S. Hirzel. 1922. Gz. M. 4.—, geb. M. 6.—.

Das kurze Vorwort zur vorliegenden zweiten Auflage sei hier wiedergegeben: „Seit dem Erscheinen dieser Schrift vor zwölf Jahren hat die atomdynamische Forschung große Fortschritte gemacht. Aus diesem Grunde ist die vorliegende zweite Auflage gegenüber der ersten weitgehend abgeändert und ergänzt. In der Hauptsache neu ist in ihr das Kapitel über die elektrischen Quanten als Bausteine der chemischen Atome und das Kapitel über die Energie und Innenbewegung elektrischer Quanten." Der Vergleich mit der 1. Auflage zeigt, daß die Abänderung in der Tat sehr weitgehend ist. Es ist manches fortgefallen, das allzu hypothetischen Charakters war, wie z. B. die Betrachtungen über Innen- und Außenvolumen der elektrischen Quanten; daß trotzdem noch viel Hypothetisches stehen geblieben und, wie z. B. die Innenbewegung, dazugekommen ist, liegt ja in der Eigenart des Themas begründet. Leider muß jedoch gesagt werden, daß die 2. Auflage ihren besonderen Charakter weniger durch sachliche Änderungen erhält, als vielmehr durch einige Äußerungen, die in ihrer dogmatischen Art in keiner Weise hinter Behauptungen zurückstehen, die Stark erst kürzlich ihres dogmatischen Charakters wegen sehr lebhaft angegriffen hat. Als Beispiel sei der Absatz auf S. 20 herangezogen, in dem behauptet wird, „daß die körperliche Natur des Äthers nicht nur eine Hypothese, sondern eine Tatsache ist". Daß die Quantentheorie in diesem Bande nicht benutzt wird, muß wohl nicht erst betont werden; ob das einen Vorteil bedeutet, mag dem Urteil späterer Zeiten überlassen werden.

R. Minkowski.

K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen. (Sammlung Vieweg, Heft 62.) 8°. IV u. 97 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1922. M. 12.— + T.-Z.

Das kleine Buch soll eine Darstellung der Fortschritte geben, die auf dem Gebiet der elektrischen Erscheinungen in Metallen seit dem Erscheinen des Buches von Baedeker (1911) erreicht worden sind. Der Wert des Heftes wird leider dadurch beeinträchtigt, daß „des knappen zur Verfügung stehenden Raumes wegen vieles an neuen Ergebnissen und Theorien fortbleiben mußte". Es wäre vielleicht nicht unrichtig gewesen, die Vollständigkeit durch Beigabe eines Verzeichnisses der wegen Raummangels nicht besprochenen Arbeiten herzustellen; eine zusammenfassende Bearbeitung, die wie die vorliegende eine Einführung in das bearbeitete Gebiet gibt, muß dem Leser auch eine ausreichende Übersicht über die Literatur geben, die wegen Raummangels nicht besprochen werden kann. Das Heft gliedert sich in drei Kapitel: 1. Die elektrische Leitung. 2. Die thermoelektrischen Erscheinungen. 3. Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte. Trotz des erwähnten Mangels liegt eine gute Einführung in das behandelte Gebiet vor, deren Hauptvorzug vielleicht darin gesehen werden kann, daß die zahlreichen offenen Fragen und Lücken, an denen die Weiterarbeit einsetzen muß, klar zutage treten.

R. Minkowski.

M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. Erster Band: Das Relativitätsprinzip der Lorentztransformation. (Wissenschaft Bd. 38.) Vierte vermehrte Aufl. 8°. XIII u. 302 S. Mit 25 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1921. M. 48.—, geb. M. 58.—.

Die neue Auflage des bekannten Buches unterscheidet sich nur unwesentlich von der dritten. Frisch aufgenommen sind die Versuche von Harress und Zeeman über den Mitführungskoeffizienten, während das Kapitel über Dynamik einige Abänderungen erfahren hat. In der mathematischen Formulierung der Probleme ist leider von der neuen Systematik der Tensorrechnung noch kein Gebrauch gemacht, sondern die frühere etwas schwerfällige Rechnungsart beibehalten. Von großem pädagogischem Vorteil wäre es insbesondere, wenn in einer Neuauflage der sog. Sechservektor und die mit ihm verbundenen unschönen Operationen verschwinden könnten. Das würde den Kontakt des Buches mit andern wichtigen Schriften über Relativität wesentlich erleichtern. Inhaltlich steht dasselbe unter den physikalischen Werken über Relativitätstheorie immer noch an erster Stelle und bedarf deshalb keiner Empfehlung.

F. Zwicky.

H. Rocques Desvallées, Tables logarithmiques et trigonométriques à quatre décimales et tables à trois décimales à l'usage des physiciens et des navigateurs. 72 p. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1920.

Die vorliegenden Tabellen sind insbesondere für die Praxis, d. h. die Technik, Physik, Astronomie und Nautik berechnet. Der Verfasser legt den Hauptwert darauf, Fehler, die aus der Interpolation entstehen, zu vermeiden. Zu diesem Zweck sind die Argumente verhältnismäßig dicht angegeben, so daß bei der in Frage kommenden Genauigkeit eine Interpolation im allgemeinen unnötig gemacht ist. Auf- oder abgerundete Zahlen sind durch hintangesetzten Index (Punkt unten oder oben) charakterisiert, so daß man Fehler, die im Laufe der Rechnung in der letzten Ziffer entstehen, ungefähr abschätzen kann. Das Buch enthält Dezimal- und Additionslogarithmen. Diejenigen der trigonometrischen Funktionen sind gegeben bei Einteilung der Grade in Minuten sowie auch in Dezimalen. Von Vorteil für astromische und nautische Berechnungen sind die Angaben mit Zeiteinteilung der Winkelargumente. Es folgen dann die numerischen Werte der trigonometrischen Funktionen, einige Seiten Logarithmen mit drei Dezimalen und zum Schluß eine Tafel für die inversen Zahlen.

F. Zwicky.

Bernhard Dessau, Lehrbuch der Physik. Vom Verfasser aus dem Italienischen übertragen. I. Band. Mechanik, Akustik, Wärmelehre. gr. 8°. VIII u. 667 S. m. 490 Abbildungen im Text. Leipzig, J. A. Barth. 1922. Geh. M. 160.—, geb. M. 190.—.

Ein ausführliches Lehrbuch der Experimentalphysik zum Gebrauch neben den Vorlesungen, zu ihrer Ergänzung und zur Wiederholung, in dem der Studierende die ganze Physik in einem Umfang findet, daß er alles „gebrauchen könne, was er in dem Buche findet und daß er darin finde, was er braucht", ist für den Studierenden der Physik und der Naturwissenschaften sehr wichtig. Diesen Zweck hat das vorliegende Lehrbuch nnd es ist dafür sehr gut geeignet. Auswahl und Anordnung des Stoffes sind die üblichen. Aber in allen Teilen wird durch eine leicht verständliche, klare Darstellung ein gründliches Verständnis der Gesetze und der physikalischen Forschungsmethoden erzielt. Das Buch ist zwar etwas umfangreich, aber dafür um so leichter zu lesen. Mathematische Formeln und Ableitungen werden nur soweit gebraucht, als sie zum Verständnis und zur Begründung unbedingt notwendig sind. Der Gebrauch der Differential- und Integralrechnung wird vermieden, hätte aber wohl manche Ableitung einfacher und für den deutschen Studenten leichter verständlich gemacht. Da überall auch die technischen Anwendungen behandelt werden, so kann das Buch auch allen denen empfohlen werden, die ihre Kenntnisse der Schulphysik erweitern und vertiefen wollen. Die Figuren sind meist schematisch. Von den graphischen Darstellungen könnten manche exakter gezeichnet sein, z. B. Fig. 466 und die Isothermen und Adiabaten von Fig. 479 und 481.

E. Götting.

Fritz Reiche, Die Quantentheorie. Ihr Ursprung und ihre Entwicklung. 8°. VI u. 231 S. Mit 15 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1921. M. 34.—.

Das Buch ist eine Erweiterung des vom Verfasser für das Planckheft der Naturwissenschaften bearbeiteten zusammenfassenden Berichtes. Demgemäß beansprucht es nicht ein Lehrbuch zu sein, sondern will nur auf leichtfaßliche Art die Entwicklung und die Probleme der Quantentheorie skizzieren. Diese Aufgabe löst es in glänzender Weise. Diejenigen mathematischen Betrachtungen,

die zum Verständnis absolut notwendig erscheinen, sind an den Schluß des Buches verwiesen, wo ebenfalls in dankenswerter Weise alle wichtigen Literaturangaben zusammengestellt sind.

Die ersten drei Kapitel behandeln die Notlage der klassischen Strahlungstheorie und die daraus resultierende neue Quantenauffassung. Im vierten und fünften Kapitel werden die Erfolge derselben in der Lehre vom festen Körper und der Gastheorie ausführlich geschildert. Die Anwendungen auf Optik und Molekülmodelle sind in den letzten drei Abschnitten verhältnismäßig kurz behandelt, was im Hinblick auf die vorhandenen ausgezeichneten speziellen Schriften gerechtfertigt ist.

Der Fachmann wird das Buch mit großem Genusse lesen, da es in einem außerordentlich flüssigen und klaren Stil geschrieben ist und ein einheitliches Bild von den weitverzweigten Problemen der Quantentheorie vermittelt. Dem Laien ermöglicht es außerdem eine rasche Einfühlung in einen der schönsten und lebendigsten Gedankenkreise, der ihm verschlossen bliebe, wenn er nur auf das Studium der schwierigen einschlägigen Originalabhandlungen angewiesen wäre. F. Zwicky.

R. E. Liesegang, Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. VI, **Kolloidchemie** 1914—1922. 8⁰. VIII u. 100 S. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff. 1922. Geb. M. 60.—.

In der von ihm herausgegebenen naturwissenschaftlichen Reihe der wissenschaftlichen Forschungsberichte hat Liesegang den Band VI selbst bearbeitet. Derjenige, welcher von ihm als langjährigen Mitarbeiter, Berichterstatter und Kritiker auf diesem Gebiete eine besonders gute Kenntnis der Literatur erwartet, ist bei der Lektüre des Buches sicher nicht enttäuscht. Vor allem ist es hocherfreulich, daß die während des Krieges erschienene und die auch jetzt noch sehr schwer zugängliche Auslandsliteratur so weitgehend Berücksichtigung gefunden hat. Die Forschungsberichte wollen eine Auswahl des Wichtigsten bringen, „ungeklärte Theorien, fruchtlose Erörterungen sollen beiseite bleiben, dagegen die tatsächlichen Forschungsergebnisse in den Vordergrund gestellt werden". Allem Anschein nach ist der Verfasser dieser Aufgabe wohl durchweg gerecht geworden. Wer einzelne Arbeiten nicht erwähnt findet, wem einzelne Ergebnisse zu hoch oder zu niedrig bewertet zu sein scheinen, der muß berücksichtigen, wie schwer es besonders bei einem noch relativ jungen Gebiete ist, neuen Ideen und Tatsachen in der Beurteilung für den dauernden Wert gerecht zu werden. Den Physiker, der sich schnell über den augenblicklichen Stand der Kolloidforschung orientieren will, wird Liesegangs höchst verdienstvolle Zusammenstellung nicht weniger befriedigen als den Chemiker.

Der Stoff ist eingeteilt in die Kapitel: Synthese, die Formen der dispersen Teilchen, Optik, Kolloidchemie der Indikatoren, Viskosität, Kapillarwirkungen, Adsorption, Koagulation, Bedeutung der Elektrizität für die kolloiden Zustände, Brownsche Bewegung, Oberflächenspannung, Peptisation und Lösung, Schutzkolloide, Keimwirkungen, Antagonistische Wirkungen, Emulsionen, Gallerten, Rhythmische Fällungen in Gallerten, Strahlungswirkung auf Kolloide, Fermente, Kontaktkatalyse, Klassische Chemie und Kolloidchemie.

Wintgen.

H. Freitag, Physik für die Unterstufe. kl. 8⁰. IV u. 235 S. Mit 217 Fig. Nürnberg, E. Koch. 1922. M. 18.—.

Der für die Mittelstufe der höheren Lehranstalten bestimmte Lehrgang beginnt mit der Wärmelehre, schließt dann eine Darstellung der Elemente der Mechanik an und geht, nachdem die Akustik mit einer Seite abgetan, zur Elektrostatik über. Erst jetzt folgt die Magnetik, danach die galvanische Elektrizität. Nach der Optik bringt dann noch ein Kapitel „Energieumwandlungen" Zusammenfassendes über den Energiebegriff, insbesondere über den ersten Wärmesatz und die Grundbegriffe der Mechanik.

In den einzelnen Kapiteln geht die Darstellung für den einleitenden Lehrgang überraschend weit, das gilt besonders von der Elektrizitätslehre und der Optik. An mathematischen Hilfsmitteln werden in den letzten Kapiteln die einfachsten Begriffe von Trigonometrie und Stereometrie, von Anfang an graphische Darstellungen benutzt. Die Geschwindigkeit wird, wie üblich, nur für gleichförmig bewegte Körper definiert, dann aber ohne weiteres für beschleunigte benutzt. Von den Theorien wird die Ionentheorie entwickelt, die Molekulartheorie als bekannt vorausgesetzt.

Das Buch ist, den neueren Anschauungen entsprechend, ganz auf die Erarbeitung des Stoffes durch Schülerübungen, Denkaufgaben und Rechenaufgaben eingestellt. Wegen seiner Stoffmenge kommt es wohl nur für Realanstalten in Frage.

W. Lietzmann.

Th. Distler, Physikalische Übungen für die Unterstufe, eine Einführung in die Physik an der Hand von Schülerversuchen. gr. 8⁰. VIII u. 158 S. Mit 141 Fig. Berlin W 57, O. Salle. 1922. M. 24.—.

Die Anordnung des Stoffes ist die übliche nach den Teilgebieten der Physik, doch zeigen sich Abweichungen von der gewohnlichen Reihenfolge. Vorausgeschickt werden einfache, messende Versuche aus der Mechanik als Einleitung. Dann folgen Wärme, Akustik, Magnetismus, Reibungselektrizität, nun erst Optik, dann Galvanismus, den Beschluß macht die Mechanik. Die 166 jedesmal sehr genau beschriebenen oder durch Figuren erläuterten Versuchsanordnungen verteilen sich gleichmäßig auf die einzelnen Gebiete. Der einzelne Versuch sieht die Aufgabe des Schülers in der Anstellung von Beobachtungen oder Messungen. Das als Ergebnis herausspringende Gesetz, auch die zur Eintragung der Messungen anzulegende Tabelle ist angegeben. Mir will scheinen, daß es eine unnötige Einschränkung der Ziele physikalischer Schülerübungen ist, sich mit Beobachtung und Messung zu begnügen. Der Schüler soll sich in geeigneten Fällen selbst Versuchsanordnungen ausdenken, man soll ihm das zu findende Gesetz nicht vorher geben, sondern ihn dieses Gesetz finden und formulieren lassen.

Das Büchlein ist reich mit Figuren ausgestattet. Nach meiner Meinung hätten allerdings oft schematische Zeichnungen ausgereicht. Die Gewöhnung der Schüler an Schaltskizzen, an graphische Darstellungen und dergleichen gehört auch zu den Aufgaben der praktischen Schülerarbeit.

Im übrigen zeigt das Buch, wie nützlich die Einrichtung physikalischer Übungen schon auf der Unterstufe sein kann, und da es aus der Arbeit an einem Lyzeum entstanden, wie weit man sogar an höheren Mädchenschulen gehen kann.

W. Lietzmann.

W. Schüle, Technische Thermodynamik. I. Band. IV. Aufl. 8⁰. 560 S. Berlin, Julius Springer. 1921. Preis M. 105.—.

Die IV. Auflage dieses in der technischen Praxis aufs beste eingeführten Lehrbuches weist zunächst in methodischer Hinsicht die vorteilhafte Änderung auf, daß die beiden Hauptsätze unmittelbar nach dem 1. die Gase in phänomenologischer Weise behandelnden Kapitel zur Erörterung gelangen, wodurch das Nachfolgende auf eine feste thermodynamische Grundlage gestellt wird. Anderseits hat der stoffliche Gehalt eine wertvolle Bereicherung durch Aufnahme der Zustandsänderungen feuchter Luft erfahren, die für die Beurteilung von Trockenanlagen u. a. von Wichtigkeit sind. Ferner wurde ein Abschnitt über die Theorie der Lösungen beigefügt, was angesichts der engen Beziehungen zwischen der chemischen Technik und dem Maschinenbau begrüßt werden muß.

Alles in allem besitzt die neue Auflage, alle Vorzüge der alten und kann auch dem Physiker zur Durchsicht empfohlen werden, der mit Interesse von der vielfachen Anwendung thermodynamischer Prinzipien in der modernen Technik Kenntnis nehmen durfte.

Stodola.

W. Schüle, Leitfaden der technischen Wärmemechanik. 2. Aufl. 8⁰. 214 S. Berlin, Julius Springer. 1920. Preis M. 18.—

Der Leitfaden unterscheidet sich von dem 1. Band der technischen Thermodynamik des gleichen Verfassers durch die Beschränkung des Inhalts auf die notwendigsten Grundlagen und Anwendungen der Wärmemechanik. Dem Physiker wird das Büchlein vorwiegend pädagogisches Interesse bieten, da der Verfasser obwohl von Differential- und Integralformeln Gebrauch machend, dennoch glaubt sich auch an Leser wenden zu dürfen, die mit diesen Rechnungsarten nicht vertraut sind. Dies im Vertrauen auf die Gewandtheit des Technikers im Deuten graphischer Funktionsdarstellungen, die „wie von selbst zu der Vorstellung sehr kleiner Änderungen dp, dv, dT..." führt. Die Integrale werden lediglich durch graphische Quadraturen veranschaulicht Die Entscheidung über den pädagogischen Erfolg solchen Vorgehens kann nur ausgedehnte Erfahrung bringen. Jedenfalls ist das Werk durch die gleiche klare und prägnante Darstellung ausgezeichnet, die auch dem großen Lehrbuche des Verfassers zukommt, und kann bestens empfohlen werden.

Stodola.

H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen. (Sammlung Vieweg, Heft 49.) gr. 8⁰. XV u. 200 S. Mit 208 Abbildungen u. 1 Tafel. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. Ladenpreis: Grundzahl geh. M. 4.50 mal Schlüsselzahl.

Möllers bekanntes und viel gelesenes Buch hat sich unter den Physikern und Elektrotechnikern viel Freunde erworben, und die Neuauflage desselben mit ihren Verbesserungen wird die Zahl derselben noch steigern. Die Verbesserungen sind neben praktischen Umstellungen im wesentlichen folgende: Bei den Gitterröhren findet die Schottkysche Theorie ihre verdiente Würdigung; bei dem Niederfrequenzverstärker werden auch die Zwei- und Dreigitterröhren nebst ausgezeichneten Bildern gängiger Röhrentypen und deren Kennliniendarstellung mit besprochen. Auch von den Röhrchensendern werden die verschiedenen Typen im Bilde nebst ihren Kennlinien neu aufgeführt. Die „Ziehtheorie und Audiontheorie" sind vollkommen umgestaltet. Die Rechnungen sind z. T. durch einfachste Konstruktionen im Schwingkennliniendiagramm ersetzt. Zu den Telephonieschaltungen ist neu die von L. Kühn hinzugekommen, die bekanntlich eine veränderliche Anodenspannung durch eine parallelgeschaltete Röhre bewirkt. Ebenfalls ist neu das Kapitel über Herstellung negativer Widerstände durch Elektronenröhren (mit Hilfe der Dynatrons, Pliodynatrons, Kallirotrons und Negatrons). Am Schluß findet sich noch die Methode von Barkhausen und Kurz zur Herstellung kurzer Wellen. Das Buch enthält eigentlich alles, was sich über Elektronenröhren sagen läßt. Infolgedessen wird es auch in jedem Laboratorium zu finden sein.

Karl Bergwitz.

F. Aigner, Unterwasserschalltechnik. Grundlagen, Ziele und Grenzen. gr. 8⁰. 322 Seiten mit 169 Abbildungen. Berlin W, M. Krayn 1922. Brosch. M. 125.—, geb. M. 150.—

Verf. gibt in dem vorliegenden Buch eine ins einzelne gehende Schilderung der theoretischen Grundlagen und praktischen Ausführungsmöglichkeiten der submarinen Nachrichtenübermittlung. Ihm stehen die umfangreichen Versuchserfahrungen der bis dahin geheim gehaltenen Untersuchungen während des Krieges zur Verfügung.

Nach einem einleitenden historischen Überblick wird zunächst die Theorie des Schallfeldes und der Schallantenne gegeben. Der Aufbau erfolgt auf elementarer Grundlage, die Kenntnis der Vektoranalysis, der Fourierschen Reihenentwicklung, der komplexen Größen usw. wird nicht vorausgesetzt. Es folgt dann ein Kapitel über die akustischen Sender, auf deren konstruktive Einzelheiten großer Wert gelegt ist. Der entsprechende Abschnitt über die Empfangsmöglichkeiten behandelt den Bau der Unterwassertelephone mit und ohne elektrische Energieumformung.

Das nächste Kapitel ist dem hauptsächlichsten Anwendungsgebiet, der akustischen Peilung und Vermessung gewidmet. Hier erfahren auch die physiologischen Probleme des Hörens, wie sie in die stereoskopischen Methoden eingreifen, eine eingehende Behandlung. Es folgt dann eine Beschreibung der Sende- und Empfangsapparaturen und ihres Einbaues in den Schiffskörper.

Das Schlußkapitel behandelt zusammenfassend die praktischen Anwendungsmöglichkeiten der submarinen Telegraphie bei der Nachrichtenübermittlung, der Lotung, der Kollisionswarnung und der Verwendung als Lotse. Im Anhang ist ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis zu finden.

Das reichlich bemessene Material an Abbildungen und Tabellen läßt das Werk besonders für den Physiker und Ingenieur geeignet erscheinen, der sich in dieses Gebiet einführen lassen will, um praktisch darauf zu arbeiten.

A. Goetz.

R. A. Millikan, Das Elektron. Seine Isolierung u. Messung, Bestimmung einiger seiner Eigenschaften. Übersetzt von Dr. Stöckl. (Die Wissenschaft. Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. Bd. 69. Hrsg. von E. Wiedemann.) gr. 8⁰. X u. 263 S. Mit 32 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. Ladenpreis: geh. M. 540.—, geb. M. 660.— (freibleibend).

Der Verlag von Fr. Vieweg hat sich abermals ein großes Verdienst um die Physik erworben. Es ist ihm gelungen, für Robert Andrews Millikans Buch: „The electron" einen geschickten Übersetzer zu gewinnen, der das englische Werk ins Deutsche übertragen hat. — Millikan spricht im Anfang seines Vorwortes den bescheidenen Wunsch aus, daß sein Buch so glücklich sein möge, die Aufmerksamkeit des Fachmanns sowohl wie die des Laien auf sich zu lenken. — Des Fachmanns tiefstes Interesse, das ist gewiß, ist ihm sicher. Wie es mit dem des Laien steht, entzieht sich meiner Kenntnis. Hier in Deutschland hat der Laie zurzeit meist nur reale Interessen. — Millikan macht es in seinem Buche so wie A. Sommerfeld, der sich ja mit seinem Werk auch an einen größeren Kreis wendet, er trennt die Abhandlungen von den Formelberechnungen, die sich in einem klar geschriebenen Anhang finden. Nach einer kurzen historischen Einleitung schildert Millikan (1) die „früheren Anschauungen über die Elektrizität" (Atomtheorie der Materie einerseits, die der Elektrizität andererseits); hieran schließt sich (2) die Erweiterung der Gesetze der Elektrolyse auf die Leitung in Gasen. Nun werden die früheren Versuche (3) zur unmittelbaren Bestimmung von e nach Townsend, J. J. Thomson und H. A. Wilson durchgesprochen. Die Originalmethode Millikans, die des schwebenden Tröpfchens, wird dann sehr genau und verständlich sowohl hinsichtlich der Apparatur als auch der eigentlichen Beobachtung geschildert. Zunächst wird sie lediglich benutzt (4), die Ergebnisse zu dokumentieren, die den Beweis der atomistischen Natur der Elektrizität erbringen, erst dann (5) wird sie als Präzisionsmethode zur Bestimmung von e ausführlich besprochen. In der 6. Abhandlung finden sich die Vorgänge geschildert, wie Gase durch Röntgen- oder durch Radiumstrahlen ionisiert werden. Abhandlung 7 enthält die Schilderung der Brownschen Bewegung in Gasen; vor allem erkennen wir darin, welche Verdienste sich Millikan erworben hat, um die Gleichung, die Einstein für die Brownsche Bewegung in Gasen entwickelt hat, für diese durch seine Methode völlig sicherzustellen. In der folgenden Abhandlung (8) wird der bekannte Streit „hie Millikan, hie Ehrenhaft" ausführlich behandelt. Millikan schließt mit dem charakteristischen Satze: „Bis zur Stunde gibt es also keinen Beweis für das Vorhandensein eines Subelektrons." Sodann (9) werden wir mit dem Aufbau der Elektronen zum Atom bekannt gemacht. Das Atommodell von Bohr bildet hier den Schluß. Der letzte Absatz (10) behandelt die Natur der strahlenden Materie. Korpuskular- und Äther-Theorie wird gegeneinander abgewogen und der Versuch einer einigenden Lösung aufgestellt. Am Schluß findet sich eine Tabelle der wichtigsten Konstanten, die im Verlaufe der Millikanschen Untersuchung über die Isolierung und Messung des Elektrons neu bestimmt wurden. — Das Buch Millikans in seiner Übersetzung von Stöckl wird vielen Naturwissenschaftlern eine große Freude bereiten, und oft wird man es als gutes und genaues Nachschlagewerk bei Arbeiten benutzen.

Karl Bergwitz.

Cl. Schäfer, Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. (Samml. math.-phys. Lehrbücher Bd. 3.) 2. Auflage. 8⁰. VI u. 174 S. Mit 33 Fig. Berlin u. Leipzig, B. G. Teubner. 1921. M. 60.—.

Das Buch ist gegenüber der ersten Auflage erweitert durch eingehende Erörterungen der ponderomotorischen Kräfte im elektrostatischen Felde und der Kräfte des Magnetfeldes auf einen Stromleiter. Vielleicht wäre hier auch eine Diskussion der ponderomotorischen Kräfte zweier Stromelemente aufeinander zu wünschen. Außerdem ist am Schluß das Hertzsche elektromagnetische Modell einer Lichtquelle hinzugefügt.

Wenn nur alle Einführungen in Gebiete der theoretischen Physik so schön zu lesen wären, wie die von Clemens Schäfer! Berthold.

Elis Strömgren, Astronomische Miniaturen. Deutsch von K. F. Bottlinger. 8⁰. VII u. 87 S. Mit 14 Abb. Berlin, Julius Springer. 1922. M. 48.—.

Das kleine, sehr frisch geschriebene Buch wird jedem Leser herzliche Freude bereiten. Es gibt eine ganze populäre Darstellung der wichtigsten Probleme der Stellarastronomie. Der Verfasser behandelt das Kometenproblem, die neuesten Forschungen über die Sonne, die verschiedenen Methoden zur Parallaxenbestimmung und Michelsons Methode zur Messung kleiner Winkelabstände am Himmel. Vielleicht der interessanteste Abschnitt ist der letzte, der die Lane-Eddingtonsche Theorie über die Entstehung der Fixsterne enthält und in dem man eine Erklärung dafür findet, daß die von uns beobachteten Fixsterne alle nahezu dieselbe Masse besitzen.

P. Hertz.

Peter Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. 8⁰. VII u. 202 S. mit 32 Fig. Berlin, Julius Springer. 1921. M. 48.—.

Es gibt kaum ein Kapitel der Physik, für das eine zusammenfassende Darstellung so sehr fehlte, wie das in dem vorliegenden Buche behandelte Gebiet der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, und es hat sich das Buch sicher inzwischen für jeden Physiker, der sich mit Fragen aus diesem Gebiet beschäftigt, als unentbehrlich erwiesen. Bisher lag nur die im wesentlichen nach historischen Gesichtspunkten erfolgte Zusammenstellung im 4. Bande von Kaysers Handbuch vor. Der Verfasser hat nun die gesamte Literatur über Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die sich seither stark vermehrt hat und uns leider teilweise schwer zugänglich geworden ist, kritisch und vom Standpunkte der neuen Anschauungen über Atomtheorie durchgesehen. Schwierigkeiten und ungelöste Probleme sind klar herausgearbeitet, wie überhaupt die Lektüre des äußerst anregend geschriebenen Buches ein Genuß ist. In der Einleitung wird auf die Grundvorstellungen der Bohrschen Theorie eingegangen, ferner auf Le-

nards lichtelektrische Theorie der Phosphoreszenz. Dann folgen Kapitel II und III über Resonanzstrahlung und Resonanzspektra, IV und V haben die Bandenfluoreszenz von Gasen und Dämpfen und Leuchtdauer, Polarisation, magnetische Beeinflussung der Fluoreszenzstrahlung von Gasen zum Gegenstand, Kapitel VI bringt die Fluoreszenz und Phosphoreszenz fester und flüssiger Lösungen. In VII wird das Verhalten der Lenardschen Erdalkaliphosphore besprochen und in VIII geht der Verfasser auf die Linienfluoreszenz von Kristallen ein. Lagen schon in diesen beiden Kapiteln die Verhältnisse weit komplizierter als in den früheren, so daß die Darstellung oft nur zu qualitativen Schlüssen führt, so ist das in dem letzten Abschnitt über Fluoreszenz organischer Verbindungen in noch höherem Maße der Fall. Ein Verzeichnis der seit dem Erscheinen des Handbuches von Kayser veröffentlichten Literatur beschließt das äußerst reichhaltige kleine Buch und bedeutet für den Leser einen wertvollen Wegweiser durch das Labyrinth der zahlreichen Arbeiten dieses Gebietes.

H. Sponer.

Paul Krais, Werkstoffe. Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile. Erster Band. A—F. 8⁰. 529 S. mit 211 Abb. Leipzig, J. A. Barth. 1921. Gebunden M. 115.—.

Durch die heutigen schweren industriellen Wettbewerbskämpfe macht sich das Bestreben nach der rationellen und zweckmäßigen Anwendung der Werkstoffe mehr und mehr bemerkbar.

Eine große Anzahl von Mitarbeitern haben versucht, durch dieses alphabetische Handwörterbuch die naturwissenschaftlichen, technischen und gewerblichen Eigenschaften der Werkstoffe anzuordnen und an Hand der zahlreich angegebenen Literatur die weitere Forschung zu ermöglichen.

Der auf den ersten Band verteilte Stoff (A—F) enthält eine große Anzahl von Werkstoffen und speziell die Kapitel über Brennstoffe, Eisen, erläutert durch zahlreiche Abbildungen und Farbstoffe, sind reich ausgestattet.

Dr. Andronescu.

Karl Strecker, Jahrbuch der Elektrotechnik. VIII. Jahrgang. 8⁰. 223 S. München u. Berlin, R. Oldenbourg. 1920. Gebunden M. 42.—.

Im Hinblick auf die Entwicklung des Gesamtgebietes der Elektrotechnik ist eine wertvolle Übersicht der in der Literatur vorhandenen Forschungsarbeiten ein willkommenes Rüstzeug, um die umfangreiche Literatur dieses Gebietes durchzuarbeiten.

In dieser Beziehung bietet das Jahrbuch der Elektrotechnik wertvolle Dienste.

Der Stoff ist in Abschnitte zerlegt, und der vorliegende Jahrgang umfaßt die Literatur über Elektrotechnik, Elektrochemie, elektrisches Nachrichten- und Signalwesen, sowie über verschiedene Messungen und wissenschaftliche Untersuchungen vom 1. Januar bis 31. Dezember 1919.

Durch eine gediegene Sachkenntnis und logische Begründung eines jeden Standpunktes versucht jeder Mitarbeiter allen Kapiteln, den in Titel gestellten Aufgaben, eine befriedigende Lösung zu geben.

Dr. Andronescu.

R. Richter, Ankerwicklungen für Gleich- und Wechselstrommaschinen. 8⁰. XI u. 423 S. mit 377 Abb. Berlin, Julius Springer. 1920. Gebunden M. 78.—.

Mit einer klaren Darstellungsweise, unterstützt von zahlreichen gut gelungenen Abbildungen, sowie von einem ausführlichen Literaturverzeichnis, werden die Ankerwicklungen behandelt.

Der Stoff wird in drei Teile zerlegt.

Der erste Teil befaßt sich mit den Gleichstrom-Ankerwicklungen. Der Verfasser bringt hier eingehende Darlegungen über die Schleifen- und Wellenwicklungen, und an Hand des Spannungsvielecks läßt sich leicht das Kapitel über die Ausgleichverbindungen behandeln.

Am Ende dieses Teiles bringt der Verfasser sehr hübsche systematisch geordnete Einzelheiten über die technische Ausführung der Gleichstrom-Ankerwicklungen.

Im zweiten Teil werden die gebräuchlichen Wicklungen für die Ein- und Mehrphasen-Ströme behandelt.

In weiterem bespricht der Verfasser die Vermeidung der Stromverdrängung in den Leitern und zum Schlusse die umschaltbare Ankerwicklung für verschiedene Polpaarzahlen.

Im letzten Teil handelt es sich um die theoretischen Untersuchungen von Wicklungsfaktoren und wird angegeben, wie man die Oberwellen der Nutung unterdrücken kann.

Das Buch, das für die Praxis bestimmt ist, fesselt in sich die wissenschaftlichen Grundlagen mit dem praktischen Teil zusammen und bringt nicht nur dem Studierenden, sondern auch dem ausübenden Fachmann viel Anregung.

Dr. Andronescu.

P. Kirchberger, Die Entwicklung der Atomtheorie. 8⁰. X u. 260 S. Mit 26 Fig. u. 9 Bildnistaf. Karlsruhe (Baden), C. F. Müllersche Hofbuchhandlung m. b. H. 1922. Geheftet M. 60.—, gebunden M. 75.—.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, die Entwicklung der Atomtheorie von ihren ersten Anfängen an bis zu den neuesten und letzten Ergebnissen auf etwa 250 Druckseiten darzustellen in einer Form, die jedem Gebildeten das Verständnis möglich macht. Unter den Gebildeten wendet sich der Verfasser, wie er im Vorwort sagt, in erster Linie an philosophisch interessierte Leser, die den Wunsch haben, sich auch erkenntniskritisch mit der Tatsache auseinanderzusetzen, daß es wirklich Atome gibt, daß man über ihre Größe und ihren Bau bestimmte, sehr merkwürdige Aussagen machen kann usw. Um gerade solchen Lesern gerecht zu werden, bemüht sich der Verfasser, nicht etwa historische Tatsache aneinander zu reihen, sondern vor allem die grundlegenden und leitenden Gedanken klar und kritisch herauszuarbeiten und zu zeigen, wie sich in der großen Kette der hier geschilderten Entwicklung ein Glied an das vorhergehende beinahe zwangsläufig anschließt. Es kann nicht bezweifelt werden, daß es dem Verf. gelungen ist, ein Buch zu schreiben, das dem philosophisch eingestellten Leser eine ausgezeichnete Einführung in die Entstehungsgeschichte und die Ergebnisse der Atomtheorie gibt, ich möchte aber glauben, daß der Verf. über dies Ziel hinausgeschossen hat und sich mit seinem Buch getrost auch an die

Fachkreise der Physiker und Chemiker wenden kann, ohne fürchten zu müssen, eine Ablehnung zu erfahren. Wenn auch der reine Naturwissenschaftler im allgemeinen nicht sehr geneigt ist, sich mit der Geschichte seiner Wissenschaft zu beschäftigen, weil sein Blick zu sehr nach vorwärts gerichtet ist, so wird er dem vorliegenden Buch, in dem nur die Vorzüge einer historischen Darstellung zur Geltung kommen und die Mängel vermieden sind, sicher Geschmack abgewinnen. Das ist nicht nur der geschickten Darstellung zu verdanken, sondern auch dem Umstande, daß der Verfasser seine Aufgabe wirklich großzügig angepackt hat. Die Lehre vom Atomismus wird hier nicht einseitig nur vom Standpunkte des Physikers oder nur vom Standpunkte des Chemikers dargestellt, wie man es in Lehrbüchern leider häufig findet, sondern beide werden hier zu einem einheitlichen Ganzen vereinigt und man gewinnt so einen Überblick über den ganzen Komplex von Fragen und Tatsachen, die mit dem Atom zusammenhängen. Darin liegt nach Ansicht des Ref. der besondere Reiz des vorliegenden Buches. Auch der in der Forschung stehende Physiker oder Chemiker wird sich von dem mit einem weiten Wissen ausgestatteten Verf. durch die Wege der Entwicklung der Atomtheorie gerne führen lassen und dabei nicht nur Freude an der klaren Darstellung, sondern an manchen Punkten sicher auch Belehrung erfahren. Auf den Inhalt des Buches näher einzugehen, möchten wir uns ersparen und zur Orientierung die Überschriften der einzelnen Kapitel angeben:

Atomismus der Philosophen, Atomismus der Chemiker, Molekulartheorie der Physiker (kinetische Gastheorie, kinetische Lösungstheorie), Atomismus der Physiker (Atomismus der Elektrizität, Radioaktivität, Röntgen-Interferenzen und Spektroskopie, Atomismus der Strahlung, das Bohrsche Atommodell).

Die Ausstattung des Buches ist gut und wird erhöht durch neun ausgezeichnete Porträts der bedeutendsten Forscher auf dem Gebiete der Atomtheorie. W. Grotrian.

A. Landé, Fortschritte der Quantentheorie. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. V.) 8⁰. XI u. 91 S. Mit Fig. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff. 1922. M. 40.—.

Das Ziel der Steinkopffschen Sammlung, das Studium der Originalliteratur entbehrlich zu machen, ist in diesem Bande erreicht, soweit dies überhaupt möglich ist. In konzentrierter Form werden die Fortschritte der Quantentheorie bis zur Mitte des Jahres 1921 dargestellt. In acht Abschnitten werden behandelt: 1. Allgemeine Quantelungsmethoden. 2. Das Wasserstoffatom nach der Separationsmethode. 3. Systeme mit mehreren Elektronen. 4. Das Korrespondenzprinzip. 5. Die Bandenspektren. 6. Störung durch äußere Felder. 7. Chemische Konstante der Gase. 8. Bohrs „Quantentheorie der Linienspektra." Besonders wertvoll ist der letzte Abschnitt, der ein Drittel des Buches einnimmt; er enthält eine Darstellung des Inhalts der in Deutschland schwer zugänglichen Abhandlungen Bohrs: „On the quantumtheorie of linespectra" Teil I und II. Die außerordentlich gedrängte, stellenweise vielleicht zu knappe Fassung bringt es mit sich, daß zur Ausnutzung des Buches eine weitreichende Vorbildung erforderlich ist. R. Minkowski.

W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik. Zweite Auflage. 8⁰. XXII u. 528 S. Mit 581 Abb. Leipzig, J. A. Barth. 1922. M. 138.—, geb. M. 165.—.

Das Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buches in verhältnismäßig kurzer Zeit zeigt, daß das Bedürfnis nach einer speziellen Bearbeitung der elektrischen Meßtechnik groß ist. Das Buch ist in neun Teilen geordnet, im wesentlichen ebenso wie die erste Auflage (vgl. diese Zeitschr. **20**, 383, 1919); es ist also dasselbe dabei zu bemerken, wie bei dieser. Neu hinzugekommen ist die Zöllichsche Bearbeitung der Schwingungsdifferentialgleichung:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2a\frac{dx}{dt} + x = \varphi(\tau)$$

[Zöllich, Wissensch. Veröff. aus dem Siemens-Konzern, **1**, 24, 1920]. Dabei möchte ich darauf hinweisen, daß auch die graphische Behandlung dieser selben Gleichung mit mehreren Parametern, wie sie mir bekannt ist, aus C. Runge, Graphische Methoden (S. 34) den Vorzug großer Anschaulichkeit hat und deshalb auch in diesem Buche wegen ihrer praktischen Verwendbarkeit wohl angebracht wäre. Bei der Hinzufügung der Kettenleiter nach K. W. Wagner wäre zu wünschen, daß die Rieggersche Behandlung dieser Gebilde (Wissensch. Veröff. aus dem Siemens-Konzern, **1**, 3, 126) nach der gewöhnlichen Schwingungstheorie Berücksichtigung fände, da sie beliebige inhomogene Ketten auch leicht verständlich macht. Leider sind die Apparat-Abbildungen z. T. immer noch schlecht. Aus den Galvanometer-Abbildungen Fig. 228, 229, 235 u. a., dem veralteten Bild eines Siemensoszillographen Fig. 260 — die Fabrik baut ihn schon viel besser (insbesondere mit besserer Beleuchtungslampe!) — ersieht man nicht viel.

Berthold.

H. Bauer, Geschichte der Chemie. I. Von den ältesten Zeiten bis Lavoisier. 100 S. II. Von Lavoisier bis zur Gegenwart. 144 S. (Sammlung Göschen Nr. 264 und 265.) kl. 8⁰. 3., verbesserte Auflage. Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger W. de Gruyter u. Co. M. 6.—.

Diese in dritter Auflage vorliegende Geschichte der Chemie gibt in kurzer, anschaulicher Form den Werdegang dieser Wissenschaft wieder. Hierbei ist auf die Entwicklung wissenschaftlicher Gedanken und Ideen besonderer Wert gelegt. Dazu bilden die Schilderungen der Lebensläufe der bedeutendsten Chemiker gewissermaßen eine Illustration. Als Einführung und zur allgemeinen Orientierung können diese beiden Bändchen nur empfohlen werden. W. Hückel.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Münster Geh. Regierungs-Rat Dr. Wilhelm Killing, der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Bern Dr. Gottlieb Huber, der a. o. Professor der organischen Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Hartwig Franzen, der frühere ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Amsterdam (Träger des Nobelpreises für Physik von 1910) Johannes Diderik van der Waals senr.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 6. | 15. März 1923. Redaktionsschluß für No. 8 am 5. April 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Zusammenhang des Dipolmoments und der Sublimationswärme der Halogenwasserstoffe.

Von M. Born und H. Kornfeld.

Man hat viele Gründe anzunehmen, daß die Halogenwasserstoffe im festen Zustande keine Ionengitter, wie die Salze, sondern Molekelgitter sind[1]). Wohl das gewichtigste Argument hierfür bildet die Tatsache, daß die aus der Sublimationswärme S_{HX} und der Ionisierungsenergie J_{HX} ($X =$ Halogen) berechnete Gitterenergie

$$U_{HX} = S_{HX} + J_{HX}$$

viel größer ist als der Wert, den man unter der Annahme eines Ionengitters vom $NaCl$-Typus ableitet:

$$U_{HX} = 545 \sqrt[3]{\frac{\varrho}{M}} \text{ kcal}$$

($\varrho =$ Dichte, $M =$ Molekulargewicht).

Man bekommt nämlich folgende Tabelle[2]):

Tabelle I.

	S_{HX}	J_{HX}	$U_{HX} = S_{XH} + J_{HX}$	U_{HX} (Gitter)
HCl	4,5	313	317	178
HBr	4,9	299	304	164
HJ	5,3	290	295	154

Die Kleinheit der Sublimationswärmen im Vergleich zu der Größe der Ionisierungsenergien beweist, daß bei der Erstarrung die Molekeln wesentlich unverändert bleiben und sich nur locker aneinander lagern.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, welcher Art die Kräfte sind, die bei der Kondensation der Halogenwasserstoffe wirken. Man pflegt in solchen Fällen von „homöopolaren" Bindungen zu sprechen und weist damit das Problem in das unwegsame Gebiet der Quantentheorie. Wir glauben jedoch, daß man die Möglichkeit ins Auge fassen muß, daß es sich hier um eine Art Mittelding zwischen den eigentlich heteropolaren und den eigentlich homöopolaren Bindungen handelt[1]). Zur Erklärung der letzteren kommt wohl vor allem das Prinzip der Phasengleichheit der Elektronenbewegungen in den benachbarten Atomen in Betracht[2]); es handelt sich also um eine radikale Umstellung der Elektronenkonfigurationen der Atome zu einem einheitlichen Mechanismus, wobei oft sehr große Energien auftreten (wie bei den Molekelbindungen N_2, O_2 usw. oder beim Diamanten).

Wenn aber die Bindungsenergien klein sind (wie bei der Kondensation vieler Gase zu Molekelgittern), so scheint es uns unwahrscheinlich, daß ein so eingreifender Prozeß dafür verantwortlich zu machen ist.

Im Falle der Halogenwasserstoffe sind wir

---

1) Siehe hierzu A. Reis, Zeitschr. f. Phys. 1, 204, 1920; W. Kossel, Zeitschr. f. Phys. 1, 395, 1920.

2) Für J_{HX} benutzen wir die von Knipping gemessenen Werte (P. Knipping, Zeitschr. f. Phys. 7, 328, 1921); da bei diesen Messungen Helium als Eichgas benutzt ist, sind alle Werte nach Lyman (Th. Lyman, Nature 110, 278, 1922) und Franck (J. Franck, Zeitschr. f. Phys. 11, 155, 1922) um 0,8 Volt oder 18 kcal verkleinert.

1) W. Kossel (Zeitschr. f. Phys. 1, 395, 1920) hat eine Klassifizierung der Bindungstypen vorgenommen, bei der das Zusammentreten von Molekeln zu Gittern auch in solchen Fällen als homöopolare Bindung bezeichnet wird, wo die Molekel selbst heteropolar aus ihren Atomen aufgebaut ist. Die von uns gemeinte Unterscheidung hebt er nicht hervor.

2) Dieses ist wohl zuerst von A. Landé (Zeitschr. f. Phys. 4, 410; 6, 10, 1921) zur Erklärung des Diamantgitters benutzt worden. Eine Ableitung aus der Quantentheorie geben M. Born und W. Heisenberg. (Erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Phys.)

nun in der Lage zu zeigen, daß man vielleicht ohne die Annahme von solchen eigentlich homöopolaren Bindungsprozessen die Gitterbildung durch rein elektrostatische Fernwirkung der Molekeln verstehen kann. Es ist nämlich bekannt, daß die Molekeln der Halogenwasserstoffe elektrische Dipole sind. Solche ziehen sich bei geeigneter Anordnung an und können zur Gitterbildung führen. Wir wollen zeigen, daß man auf diese Weise die Größenordnung der Sublimationswärmen tatsächlich erhält.

Die erste Aufgabe besteht darin, ein aus Dipolen aufgebautes stabiles Gitter anzugeben. Wir nehmen an, daß die Halogenwasserstoffe regulär kristallisieren, was wohl keiner Erfahrung widerspricht. Folgendes Dipolgitter scheint uns das einfachste zu sein, das es gibt: Man denke sich zwei kongruente reguläre Tetraeder so ineinander gestellt, daß ihre Ecken einen Würfel bilden. In den Ecken des einen Tetraeders seien Dipole so angebracht, daß ihre positiven Pole nach dem Zentrum zeigen; in den Ecken des andern Tetraeders seien Dipole so angebracht, daß ihre positiven Pole vom Zentrum fortweisen. Aus diesem Dipolwürfel von der Kantenlänge $\delta/2$ erzeuge man das Gitter durch Translationen parallel zu den Würfelkanten mit der Periode δ. Die Zelle vom Volumen $\Delta = \delta^3$ enthält dann 8 Dipole in den Richtungen der 4 Würfeldiagonalen (s. Fig. 1). Dieses Gitter hat eine beträchtliche Ähnlichkeit mit dem

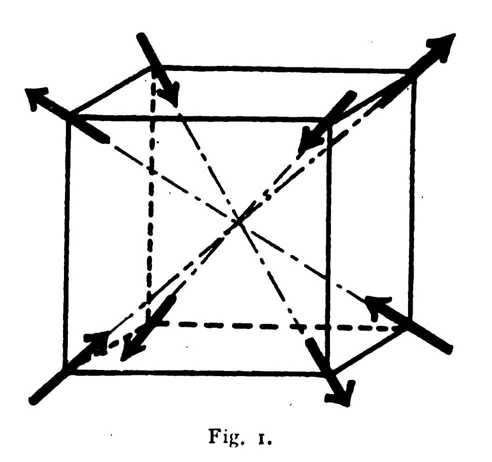


Fig. 1.

bekannten $NaCl$-Gitter. Je zwei Nachbardipole auf einer Würfelkante ziehen sich nämlich an, weil sie sich ihre entgegengesetzten Pole zukehren, ebenso wie sich Nachbarionen beim $NaCl$-Gitter anziehen. Ferner stoßen sich je zwei Dipole ab, die auf der Würfelflächendiagonale benachbart sind; und solche, die auf der Würfeldiagonale benachbart sind, ziehen sich wieder an; alles ganz analog wie bei den Ionen des $NaCl$-Gitters[1]).

Die zweite Aufgabe ist die Berechnung der Energie des Kontraktionsbestrebens, das von der Anziehung der Dipole herrührt. Man erhält für die elektrostatische Energie des Gitters pro Molekel[2]) den Wert

$$-21{,}41 \cdot \frac{p^2}{\delta^3},$$

wo p das Dipolmoment ist.

Für die Energie der Abstoßungskräfte machen wir den Ansatz $+\beta\delta^{-n}$, der sich bei den Ionengittern bewährt hat; wir vernachlässigen also hier die Abweichungen von der Zentralsymmetrie.

Dann ist die Gitterenergie pro Molekel

$$\Phi = -\frac{21{,}41\, p^2}{\delta^3} + \frac{\beta}{\delta^n}.$$

Eliminiert man β mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung $\frac{d\Phi}{d\delta} = 0$, so wird

$$\Phi = -\frac{21{,}41\, p^2}{\delta^3}\left(1 - \frac{3}{n}\right).$$

Die Sublimationswärme in cal ist:

$$S = -2{,}388 \cdot 10^{-8} N \cdot \Phi,$$

wo N die Loschmidtsche Zahl pro Mol ist. Da die Zelle 8 Molekeln enthält, ist

$$\delta^3 = \frac{8M}{\varrho N},$$

wo M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte bedeuten.

Zur Bestimmung der Zahl n ziehen wir in Ermanglung von Daten über die Kompressibilität oder die spezifische Wärme die Überlegung heran, daß der für die Abstoßung der Ionen in den Salzgittern gültige Exponent $n = 9$ wohl auch hier angenommen werden darf; denn die Symmetrie der Elektronen im Halogenion wird durch das angelagerte Wasserstoffion nicht beträchtlich gestört sein, wie aus der Größe des Dipolmoments geschlossen werden kann (s. unten). Wir bekommen somit

$$S = 1{,}565 \cdot 10^{40} \frac{p^2 \varrho}{M} \text{ cal.}$$

Wir wollen umgekehrt aus den gemessenen Sublimationswärmen die Dipolmomente berechnen. Man findet:

$$p = 7{,}995 \cdot 10^{-21} \sqrt{\frac{MS}{\varrho}}.$$

1) Es soll versucht werden, die hier hypothetisch aufgestellte Struktur röntgenographisch zu prüfen.

2) Siehe die demnächst erscheinende Göttinger Dissertation von H. Kornfeld.

Hiermit erhalten wir folgende Tabelle[1]):

Tabelle II.

	S	p ber.	p beob.	$p_0 = er_0$
HCl	4550	$2{,}90 \cdot 10^{-18}$	$1{,}48 \cdot 10^{-18}$ Fr.u.H. $2{,}15 \cdot 10^{-18}$ F.u.W.	$6{,}04 \cdot 10^{-18}$
HBr	4900	$3{,}35 \cdot 10^{-18}$	—	$6{,}71 \cdot 10^{-18}$
HJ	5300	$3{,}89 \cdot 10^{-18}$	—	—

Der unter $p_{\text{beob.}}$ stehende, mit Fr. u. H. bezeichnete Wert für HCl stammt aus einer Arbeit von Frivold u. Hassel[2]), der das Dipolmoment durch Messung der Elektrostriktion der Gase bestimmt hat. Die Berechnung dieser Messungen ist dabei nach der klassischen Theorie vorgenommen. Würde man nach der Quantentheorie rechnen, so würde das Moment kleiner ausfallen; doch ist die Korrektion unsicher, solange man nichts über die Lage des Impulsmoments der Elektronen weiß. Der zweite, mit F. u. W. bezeichnete Wert stammt aus einer Arbeit von Falkenhagen und Weigt[3]), die das Moment aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ermittelt haben; er fällt nahe mit dem Frivoldschen zusammen. In der letzten Spalte sind unter $p_0 = er_0$ die Momente eingetragen, die dann vorhanden wären, wenn die Ladung des Halogenatoms im Kern vereinigt wäre.

Die Kernabstände r_0 sind durch die Untersuchungen von Kratzer[4]) sehr genau bekannt; sie sind in der folgenden Tabelle aufgeführt und neben die Dipollängen r gesetzt, die man aus den von uns berechneten p-Werten nach der Formel $p = er$ erhält.

möchten wir diesem Umstand kein großes Gewicht beilegen, da einmal in der Theorie der Abstoßungsexponent n unbekannt und nur geschätzt ist, sodann auch die Messungen und ihre theoretische Interpretation zur Bestimmung des Dipolmoments als recht unsicher gelten müssen.

Wichtig scheint uns dagegen, daß die berechneten p-Werte wesentlich kleiner (etwa halb so groß) sind als die oberen Grenzen $p_0 = er_0$; denn wären diese überschritten, so wäre unsere Hypothese sicherlich falsch. So aber glauben wir sagen zu dürfen, daß ein beträchtlicher Teil, vielleicht sogar der ganze Betrag der Sublimationswärme der Halogenwasserstoffe auf der wechselseitigen Anziehung der Dipole beruht.

Zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse haben wir in die Tabelle III noch einige andere lineare Dimensionen bzw. die Verhältnisse von solchen aufgenommen: die Gitterkonstante δ und den Abstand s des Schwerpunkts der äußeren Elektronen des Halogenions vom Kern. Man erhält s, indem man sich im Schwerpunkt die Ladungen der 8 äußeren Elektronen vereinigt denkt und dann das Moment aus den Ladungen und Abständen der beiden Kerne und des Schwerpunkts ausdrückt (Fig. 2):

$$p = e(-8s + r_0), \quad s = \tfrac{1}{8}(r_0 - r).$$

Man sieht aus der Tabelle III, daß s nur etwa 6 Proz. von r_0 beträgt; die Verzerrung des Halogenions durch das angelagerte H^+-Ion ist also recht gering. Aber die Energie dieser Deformation ist doch beträchtlich; denn berechnet man die zur Trennung der Ionen nötige Arbeit

Tabelle III.

	r_0	r	δ	$\frac{r_0}{\delta}$	s	$\frac{s}{r_0}$
HCl	$1{,}265 \cdot 10^{-8}$	$0{,}61 \cdot 10^{-8}$	$7{,}25 \cdot 10^{-8}$	0,175	$0{,}082 \cdot 10^{-8}$	0,065
HBr	$1{,}407 \cdot 10^{-8}$	$0{,}70 \cdot 10^{-8}$	$7{,}79 \cdot 10^{-8}$	0,181	$0{,}088 \cdot 10^{-8}$	0,063
HJ	—	$0{,}81 \cdot 10^{-8}$	$8{,}38 \cdot 10^{-8}$	—	—	—

Betrachtet man die beiden Tabellen, so sieht man, daß unsere Theorie die Größenordnung des Moments bzw. des äquivalenten Abstands r richtig wiedergibt. Allerdings ist der berechnete Wert bei HCl größer als der gemessene, doch

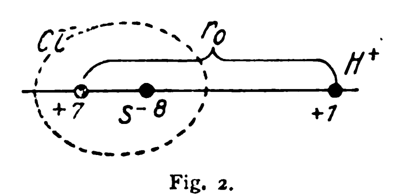


Fig. 2.

unter der Annahme, daß die Ladungen in den Kernen konzentriert sind und daß die Energie der Abstoßungskraft vernachlässigt werden kann (starre Kugel), nach der Formel

$$J_{HX} = 2{,}388 \cdot 10^{-11} N \cdot \frac{e^2}{r_0} \text{ kcal}$$

1) Bei der kritischen Auswahl der Beobachtungsergebnisse für die Sublimationswärmen haben uns die Herren A. Eucken und H. v. Wartenberg in liebenswürdiger Weise unterstützt.

2) O. E. Frivold u. O. Hassel, diese Zeitschr. **24**, 82, 1923.

3) H. Falkenhagen u. H. Weigt, diese Zeitschr. **23**, 87, 1922.

4) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 289; **3**, 460, 1920.

und vergleicht sie mit den von Knipping gemessenen Werten der Ionisierungsenergie, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle IV.

	J_{HX} ber.	J_{HX} beob.	Differenz
HCl	261	313	52
HBr	234	299	65

Die in der letzten Spalte angegebenen Differenzen stellen die Deformationsenergien dar.

Daß diese Werte mit den gefundenen Schwerpunktsverschiebungen s im Einklang sind, sieht man so ein[1]):

Man denke sich den 8 fach geladenen Schwerpunkt quasielastisch an den Kern gebunden. Unter der oben gemachten Voraussetzung, daß das Halogenion sich hinsichtlich der Abstoßungskräfte wie eine starre Kugel vom Radius r_0 verhält, wird dann die Energie der Molekel

$$\varphi = \frac{7e^2}{r_0} - \frac{8e^2}{r_0 - s} + \frac{f}{2} s^2,$$

wo f die Konstante der quasielastischen Bindung ist, oder mit genügender Annäherung

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0} - \frac{8e^2}{r_0^2} s + \frac{f}{2} s^2.$$

Für das Gleichgewicht gilt

$$\frac{d\varphi}{ds} = -\frac{8e^2}{r_0^2} + fs = 0;$$

hieraus bestimmen wir die Konstante f:

$$f = \frac{8e^2}{r_0^2 s}.$$

Daher wird die Energie im Gleichgewicht:

$$\varphi = -\frac{e^2}{r_0}\left(1 + 4\frac{s}{r_0}\right).$$

Demnach erhält man folgende korrigierte Formel für die Ionisierungsenergie:

$$J_{HX} = -2{,}388 \cdot 10^{-11} N \varphi = \\ = 2{,}388 \cdot 10^{-11} N \frac{e^2}{r_0}\left(1 + 4\frac{s}{r_0}\right).$$

Indem man hier die Werte von $\frac{s}{r_0}$ aus Tabelle III benutzt, bekommt man folgende Zahlen:

Tabelle V.

	J_{HX} ber.	J_{HX} beob.
HCl	319	313
HBr	294	299

1) F. Haber (Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 750, 1919) hat eine Berechnung der Deformationsenergie auf Grund des elektrostatischen Würfelmodells des *Cl*-Ions gegeben. Die folgende Überlegung kommt ohne spezielle Modellvorstellungen zum Ziele.

Die Übereinstimmung ist besser, als man bei der groben Annäherungsrechnung erwarten sollte. Sie zeigt, daß unsere Werte von s, und damit auch die aus der Sublimationswärme berechneten Momente p, ziemlich richtig sein müssen.

(Eingegangen 14. Februar 1923.)

Röntgenometrische Beobachtungen an festem Benzol.

Von B. Broomé.

(Mit Tafel VI.)

Mit der Möglichkeit, die relativen Lagen der Atome in kristallinischer Materie röntgenometrisch zu bestimmen, ist die Frage entstanden, ob die Vorstellungen über den räumlichen Bau organischer Moleküle, die man sich aus chemischen Gründen gemacht hat, mit ihrer Kristallstruktur übereinstimmen. Für die Richtigkeit der allgemeinen Vorstellungen über die Bindungsart des Kohlenstoffatomes sprechen bekanntlich die Untersuchungen der Kohlenstoffmodifikationen, indem das Bild vom aliphatischen Kohlenstoffatom mit der tetraedrischen Anordnung der Valenzrichtungen mit der Diamantstruktur übereinstimmt, während man bei Graphit Sechsringe wiederfindet, die der besonderen Bindungsart der aromatischen Verbindungen entsprechen. Wenn es nun auch als wahrscheinlich angesehen werden kann, daß diese Vorstellungen sich auch in den verschiedenen Typen von Verbindungen bewähren — um so eher, als man ja vermuten kann, daß hier die Moleküle als solche in die Kristallstruktur eintreten —, so kann die Entscheidung doch erst von einer Untersuchung der betreffenden Verbindungen geliefert werden, und zwar nur dann, wenn es gelingt, die relativen Lagen wenigstens der Kohlenstoffatome festzustellen. Besonders interessant scheint hierbei die Frage, ob ähnliche Sechsringe wie beim Graphit tatsächlich in den aromatischen Verbindungen als Benzolkern auftreten[1]) und nach der Richtung und Größe der hierbei als Valenzen zu bezeichnenden Verbindungslinien zwischen benachbarten Atomen. Die Größe der Aussicht auf Erfolg bei einer solchen

1) Hierfür spricht ein im Laufe dieser Arbeit erschienener Aufsatz von W. H. Bragg (Proc. Phys. Soc. London **34**, 1921), wo u. a. die Strukturen von Naphtalin und Anthracen ermittelt werden. Dabei wird eben die Ähnlichkeit mit Graphit vorausgesetzt. In jener Arbeit wird auch eine Untersuchung von Benzol angekündigt; da inzwischen meine Beobachtungen einen gewissen Abschluß erreicht haben, dürfte das Publizieren derselben zu einer Klärung der Frage beitragen.



Untersuchung wird wesentlich danach zu bemessen sein, wieviel Atome im Elementarbereich der Struktur enthalten sind. Wie die Untersuchungen von K. Becker und W. Jancke[1]) zeigen, ist diese Zahl meistens so groß, daß eine Strukturbestimmung ziemlich aussichtslos scheint. Es empfiehlt sich daher, eine möglichst einfache Substanz zu wählen, und als solche bietet sich die Grundsubstanz der aromatischen Reihe, das Benzol. Ob nun das Benzol wirklich die erwähnte Bedingung erfüllt, kann sich erst im Lauf der Untersuchung zeigen.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Resultate der Beobachtungen bei einer Durchstrahlung von festem Benzol nach der Debye-Scherrer-Methode angegeben. Ihre Diskussion bis zur Erlangung eines gesicherten Strukturbildes bleibt dagegen vorläufig unvollständig. Dazu wird vor allem die sichere Bestimmung der in einem Elementarbereich vorhandenen Molekülzahl nötig sein.

§ 1. Versuchsanordnung.

Da das Benzol bei Temperaturen über etwa + 5° C flüssig ist, mußten sowohl die Herstellung und Einführung des Präparats als die Durchstrahlung bei niedriger Temperatur geschehen. Es zeigte sich, daß dies am bequemsten erreicht wurde, wenn der ganze Versuch im Winter bei einem offenen Fenster (— 2° C) ausgeführt wurde. Das durch Ausfrieren gereinigte Benzol wurde gefroren und in einem Mörser zerrieben. Wegen der großen Flüchtigkeit der Kristalle und ihrer Neigung, beim Zusammenpressen zu wachsen, konnten die Kriställchen nicht unter eine gewisse Grenze verkleinert werden. Die Linien der Aufnahmen sind daher aus Pünktchen zusammengesetzt. Das Benzolpulver wurde durch einen kleinen Messingtrichter in ein Kollodiumröhrchen eingefüllt, wonach der Trichter mit dem Röhrchen daran am einstellbaren Halter der Kamera (Typ von Debye und Scherrer) festgeschraubt wurde. Wenn man das Benzol direkt im Röhrchen (bei — 10° C) gefrieren läßt, werden die Kristalle zu groß, um verwendbare Linien zu geben.

Die Röntgenröhre mit Kupferantikathode war von dem von Scherrer beschriebenen Typ und wurde mit einem Induktorium betrieben. Die Stromstärke betrug 2—3 M.-A.

Mit dieser Anordnung wurde unter Verwendung von 17 M.-A.-Stunden eine erste (schwache) Aufnahme erhalten.

Bei der Fortsetzung der Arbeit war die Anordnung etwas verschieden[2]). Da das Zimmer hier nicht abgekühlt werden konnte, wurde eine Kamera von geschlossenem Typ[1]) gewählt, die dazu geeignet war, mit fester Kohlensäure umgeben zu werden. Das Benzol wurde wie früher zuerst im Freien (bei — 2° bis + 1° C) eingeführt. Um einen Niederschlag von Eis im Innern der Kamera zu verhindern, war über die äußere Blendenöffnung ein vertauschbares Papierfenster angebracht, das durch Ebonit vom gekühlten Metall isoliert war. Die austretende Strahlung ging ebenso zuerst durch ein Papierfenster, dann durch die Kohlensäure und eine Wattehülle und konnte bei etwas erhöhter Röhrenspannung beobachtet werden. Die Aufnahmen beziehen sich also auf eine Temperatur von etwa — 80° C. Während der Aufnahme wurde das Präparat von einem Motor dauernd gedreht.

Da viele Linien im Spektrogramm sehr nahe aufeinander liegen, mußte kleine Linienbreite im Verhältnis zur Filmlänge angestrebt werden. Die relative Breite der Linien wächst sowohl mit der Dicke des Präparats im Verhältnis zum Filmdurchmesser, als mit der Blendenöffnung. Da die Dicke des Präparats sowohl mit Rücksicht auf die etwas mangelhafte Orientierung (die benutzte Kamera hatte keine seitliche Einstellung), als auf die Anzahl der Kriställchen nicht allzu klein gemacht werden konnte (die kleinsten Präparate hatten den Durchmesser 0,7 mm), wurde der Filmdurchmesser so groß wie möglich gewählt. Der Film wurde dementsprechend an die äußere Wand der größten zur Verfügung stehenden Kamera gedrückt (Durchmesser ∾ 70 mm). Um die von der Divergenz der Primärstrahlung herrührende Verbreiterung der Linien zu verkleinern, wurde die Blende nur 0,5 mm gemacht (Länge derselben 32 mm), d. h. so klein, daß gerade die ganze Breite des Präparats bestrahlt wird. Wenn das Präparat während der Beleuchtung rotiert wird und dabei ein wenig schräg steht (wie es bei den Benzolaufnahmen oft der Fall war wegen der Schwierigkeit, die Lage des gefüllten Kollodiumröhrchens genügend gut zu justieren), verbreitern sich die Linien so, als ob das Präparat einen größeren Durchmesser hätte. Das

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 99, 242 und 267, 1921.

2) Die Arbeit wurde angefangen in Zürich, konnte aber aus persönlichen Gründen nur teilweise im dortigen Physikalischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule ausgeführt werden. Sie fand dort statt mit Unterstützung der Stiftung der Aluminiumindustrie Neuhausen, welcher Umstand dankend hervorgehoben sei. Die späteren Versuche fanden in Stockholm statt. Für das große Entgegenkommen, womit Prof. P. Quensel mir die Röntgenapparatur des Mineralogischen Institutes der „Stockholms Högskola" zur Verfügung gestellt hat, sei hier ebenfalls öffentlich gedankt.

1) Eine ähnliche wird von A. Westgren und A. E. Lindh in der Zeitschr. f. phys. Chemie 98, 181, 1921 beschrieben.

Zentrum des Sekundärstrahlung aussendenden Gebiets fällt aber immer in die Rotationsachse. Wenn man in dieser Weise eine bekannte Substanz, z. B. einen dünnen Kupferdraht photographiert (der Durchmesser war im vorliegenden Falle 0,2 mm), so hat man daher eine Kontrolle darüber, daß keine systematischen Fehler vorliegen. Dies wird von der Tabelle I (Kupfer) dargetan, wo die beobachteten $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ mit der berechneten quadratischen Form

$$Q = h^2 + k^2 + l^2$$

verglichen werden (h, k, l = Indizes). Die beiden letzten Kolonnen zeigen das Verhältnis $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} : Q$ für bzw. α- und β-Linien, das konstant sein soll. Die benutzte Strahlung war die K-Serie von Eisen. Die Aufnahme ist als Fig. 1 Tafel I reproduziert.

Tabelle I.

hkl	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (beob.)	Q	$\frac{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{Q}$ (α)	$\frac{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{Q}$ (β)
111	0,1760	3		0,0587
111	0,2151	3	0,0717	
002	(0,2355)	4		(0,0589)
002	0,2862	4	0,0716	
022	0,4726	8		0,0591
022	0,5741	8	0,0718	
113	0,6485	11		0,0590
113	0,7902	11	0,0718	
222	0,8616	12	0,0718	

Die Werte zeigen nur einen ganz kleinen Gang innerhalb 1 Proz. Bei der Messung sind die Abstände zwischen den äußeren Kanten eines Linienpaares gemessen; die Breite der äußersten Linie wurde überall abgezogen.

Bei der gewählten Blende und Filmdurchmesser ist eine verhältnismäßig lange Expositionszeit nötig. So wurde z. B. der ziemlich schwache Kupferfilm 3 Stunden exponiert, während das Benzol, das viel schwächere Sekundärstrahlung gibt, bei der besten Aufnahme 25 Stunden exponiert wurde. Da die Benzolkristalle mit der Zeit sich verflüchtigen, mußten in diesem Falle fünf verschiedene Präparate nacheinander auf demselben Film photographiert werden.

Die Röntgenröhre aus Metall vom Siegbahn-Typ[1]) mit Eisenantikathode, welche mit einem Siemens-Halske-Instrumentarium betrieben wurde, war bei den Versuchen auf etwa 10 M.-A. und 40000 V. eingestellt.

§ 2. Resultat.

Es wurden im ganzen fünf meßbare Aufnahmen hergestellt. Alle zeigen dieselben Linien mehr oder weniger voneinander getrennt, je nach den Kamera-, Präparat- und Blendendimensionen. Die relativen Intensitäten sind stets dieselben. Die letzte Aufnahme, welche die größte Aufspaltung und zugleich die größte Intensität zeigt, ist in Fig. 2 Tafel I reproduziert und zwar mit so weit möglich richtigen Intensitätsverhältnissen (Eastman Portrait Film, Super-Speed). In Fig. 3 Tafel I ist wegen größerer Deutlichkeit das Interferenzbild für kleine Winkel derselben Aufnahme in härterer Reproduktion wiedergegeben.

1) A. Westgren und A. E. Lindh l. c.

Auf Grund dieser Aufnahme wurden die Zahlenwerte der Tabelle II bestimmt[1]). Dabei sind die Linienmitten gemessen, weil das Benzol

Tabelle II.

ϑ = Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl,
d = Periode der reflektierenden Ebenen,
n = nicht bekannte Ordnungszahl der Reflexion,
Filmumfang = 217,6 mm,
Wellenlänge:
FeK_α = 1,932 A.E. FeK_β = 1,754 A. E.

Nr.	Int.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\frac{d}{n}$ (A. E.)
1	2	10°24′	0,0326	5,35
2	8	11°22′	0,0389	(4,90)
3	10	12°31′	0,0469	4,46
4	1	13°31′	0,0547	(4,13)
5	1	14°21′	0,0614	(3,90)
6	6	15° 6′	0,0679	3,71
7	7	16°18′	0,0788	(3,44)
8	9	18° 7′	0,0967	3,11
9	4	19° 8′	0,1084	(2,95)
10	1	20° 6′	0,1181	(2,81)
11	6	21° 2′	0,1288	2,69
12	5	21°41′	0,1366	2,61
13	4	22°31′	0,1467	2,52
14	5	23°23′	0,1576	2,43
15	5	23°56′	0,1645	2,38
{16	3	25°24′	0,1840	(2,25)
17	3	25°46′	0,1890	(2,22)
{18	2	27° 3′	0,2068	2,12
19	2	27°25′	0,2121	2,10
20	6	28°49′	0,2322	2,005
21	4	30°18′	0,2545	1,915
22	4	31°22′	0,2710	1,86
23	4	32°35′	0,2901	1,79
24	3	33°56′	0,3117	1,73
25	1	35°40′	0,3400	1,66
26	4	36°52′	0,3600	1,61
27	4	37°34′	0,3716	1,585
28	1	38°50′	0,3933	1,54
29	1	42°23′	0,4545	1,43
30	1	49° 8′	0,5720	1,28
31	3	51° 5′	0,6053	1,24
32	3	53°16′	0,6423	1,205
{33	3	55°28′	0,6785	1,173
34	3	55°43′	0,6826	1,169
35	3	56°59′	0,7032	1,15

1) Da die anderen Aufnahmen Werte geben, die für die einfachen Linien in $\sin \vartheta$ weniger als 1 Proz. Abweichung zeigen, die letzte Aufnahme aber bedeutend besser ist, scheint es zweckmäßiger, nicht zu mitteln.

die Strahlung nicht beträchtlich absorbiert und dies das Zuverlässigste ist bei nahe aufeinander liegenden Linien. — In der Kolonne der Intensität bezeichnen die Zahlen die subjektiv geschätzte Rangordnung der Linien in dieser Hinsicht; 10 bezeichnet die größte Intensität. Die Angaben beziehen sich auf die absolute Intensität der Linien ohne Rücksicht auf den allgemeinen Intensitätsabfall mit zunehmendem ϑ. So muß z. B. die Linie (31) einem größeren Strukturfaktor (oder einer größeren Flächenzahl) als die Linie (21) entsprechen. Die Linie (3) ist bedeutend stärker als alle anderen. — Diejenigen Werte von $\frac{d}{n}$, die aus solchen Linien berechnet sind, welche als β-Linien gedeutet werden können und also nicht sicher der Struktur entsprechen, sind eingeklammert.

Die Linien (2), (7), (9) und (16, 17) können als β-Linien erklärt werden, die Linien (7) und (16, 17) scheinen doch zu stark, um nur β-Linien zu sein. Die Linien (4), (5) und (10) sind nur durch einzelne schwache Punkte repräsentiert, und das ganze Gebiet zwischen (3) und (6) fällt mit einem schwachen diffusen Schwärzungsring zusammen, den man auch mit dem leeren Kollodiumröhrchen bekommt, so daß die Lage dieser Linien zweifelhaft ist und sie eventuell auch als β zu deuten sind. Wenn die Linie (2) nicht nur eine β-Linie ist, kann auch (1) eine β-Linie sein. Die Linien (16, 17), (18, 19) und (33, 34) sind nicht deutlich doppelt, nur etwas breiter als die übrigen, und die Zahlen beziehen sich auf die Grenzlagen für die Linienmitten, die im Fall einer Doppellinie an der Aufnahme abgelesen werden können. Die Lagen der nahe aufeinander liegenden Linien, wie (11) bis (15) und (26), (27), sind etwas weniger genau als diejenigen der einzelnen. Bei der Ablesung wurden die Linienmitten auf einem aufgelegten Celluloidfilm mit einer Spitze markiert und gemessen. Bei dreimaliger Wiederholung des Verfahrens wichen die Ablesungen höchstens einige Promille voneinander ab. Trotzdem ist natürlich wegen der Breite der Linien (etwa 0,8 mm) hier auch für die besten Linien die Genauigkeit kleiner als bei der Kupferaufnahme.

Charakteristisch für den Film ist der starke Abfall der Intensität mit zunehmendem ϑ. So wurden keine Linien mit größerem ϑ als 114° beobachtet, während die ersten Linien, besonders die dritte, sehr intensiv sind. Es kann dieser Effekt einmal darauf beruhen, daß die Wärmebewegung hier schon bei niedriger Temperatur einen großen Einfluß hat. Andererseits ist aber auch möglich, daß die Elektronenatmosphären der Atome in Benzol und ähnlichen Substanzen eine so große Ausdehnung besitzen, daß der starke Intensitätsabfall im wesentlichen durch sie allein bewirkt wird. Ähnlich verhält sich übrigens auch Naphtalin (bei 20° C). Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Erscheinung wäre von Interesse.

In diesem Zusammenhang verdient es bemerkt zu werden, daß die photographische Registrierung oftmals mit geringerer Mühe mehr leistet als die Methode mit der Ionisationskammer. In der früher zitierten Arbeit von W. H. Bragg wird die Pulvermethode kombiniert mit der Ionisationskammer verwendet. Während bei dieser Anordnung der Effekt pro Zeiteinheit gemessen wird, kann bei der photographischen Methode der Effekt durch Verlängerung der Expositionszeit vervielfacht werden. So gibt Bragg für Naphtalin 10 gemessene Spacings an, während mit einer Debye-Kamera (Durchmesser 5,8 cm) durch genügend langes Exponieren (13 Stunden) 30 meßbare α- und β-Linien erhalten wurden. Bei der verwendeten Präparatdicke waren hierbei aber 2 von Bragg gemessene Linienpaare nicht getrennt, was aber durch Veränderung von Präparat-, Film- und Blendendimensionen erreicht werden dürfte.

§ 3. Vergleich mit kristallographischen Daten.

Was die Auswertung der Beobachtungen betrifft, so wird in dieser Mitteilung keine endgültige Deutung derselben versucht. Folgendes kann aber sofort konstatiert werden.

Von Benzol liegen nur mangelhafte kristallographische Daten vor. Die einzige goniometrische Messung von Groth[1]) wird wegen der großen Flüchtigkeit der Kristalle nur als rohe Annäherung bezeichnet. Er findet rhombische Symmetrie und das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0{,}891:1:0{,}799.$$

Gemessen sind nur zwei Formen $\{111\}$ und (untergeordnet) $\{322\}$. Die Schwingungsrichtungen entsprechen der rhombischen Symmetrie.

Das spezifische Gewicht von festem Benzol wird zu 0,992 angegeben[2]). Bei einer von mir ausgeführten Neubestimmung mit Hilfe der Schwebemethode ergab sich, daß die Benzolkriställchen in destilliertem Wasser von 0° C sinken, dagegen spezifisch leichter sind, als eine $NaCl$-Lösung vom spezifischen Gewichte 1,007. Das spezifische Gewicht des festen Benzols sollte demnach bei 0° C zwischen 1,000 und 1,007 etwa bei 1,003 liegen. Das spezifische Gewicht bei — 80° kann aus einem Vergleich der ersten bei — 2° und der letzten bei — 80° aufge-

1) Chemische Krystallographie **4**, 3, 1917.

2) S. Smiles, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. 1914.

nommenen Spektrogrammen geschätzt werden. Für die auf beiden Filmen gut meßbaren Linien (8) und (20) ergibt sich:

Tabelle III.

Nummer	d/n bei -2^0	d/n bei -80^0	$d(-2^0)/d(-80^0)$
(8)	3,136	3,107	1,0095
(20)	2,031	2,005	1,013

Das Mittel der beiden letzten Zahlen ist 1,011, danach wäre das spezifische Gewicht bei -80^0 gleich $(1,011)^3 \cdot 1,003 = 1,036$, ein Wert, dessen Genauigkeit aber wohl höchstens mit 2 Proz. zu veranschlagen ist.

Wenn man nun die beobachteten Werte der Sinusquadrate mit den aus dem kristallographischen Achsenverhältnis berechneten vergleicht, so können die beiden (logarithmisch aufgetragenen) Reihen[1]) erst dann zur Deckung gebracht werden, wenn man den kleinsten Sinusquadraten der Aufnahme Flächen zuordnet, welche verhältnismäßig hohe Indizes haben und also für sehr viele zu erwartenden Linien die Intensität Null annimmt. Dabei müßte man wenigstens 8 Moleküle im Elementarbereich annehmen. Dasselbe gilt, wenn die Fläche (322) als Einheitsfläche betrachtet wird. Bei Annahme von 4 Molekülen ergibt sich im ersteren Fall annähernde Übereinstimmung mit den Daten der Aufnahme, die sich durch eine kleine Veränderung des Achsenverhältnisses — etwa zu 0,849 : 1 : 0,832 — verbessern läßt.

Es ist aber möglich, daß die kristallographischen Symbole der Flächen nicht in Einklang mit den wirklichen primitiven Abständen der Struktur gewählt sind, weshalb auch andere Möglichkeiten, die Linienlagen zu erklären, in Betracht zu ziehen sind. Von diesen sei das Achsenverhältnis 0,757 : 1 : 0,702 erwähnt, bei welchem die Linien (2), (6) und (7) mit den Indizes (020), (200) und (002), die Linie (3) mit (111) identifiziert werden. Zu dem Achsenverhältnis von Groth läßt sich eine rationale Beziehung finden, denn es gilt

$$0,891 : \tfrac{2}{3} \cdot 1 : \tfrac{3}{4} \cdot 0,799 = 1,01 : 0,756 : 0,680.$$

Die theoretische quadratische Form für ein rhombisches Gitter ist

$$Q = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right),$$

den Werten dieser Form sollen die beobachteten Werte von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gleich sein. Der obigen Zuordnung der beobachteten Linien zu den Indizes entspricht nun die quadratische Funktion

$$Q = 0,01986\,(0,494\,h^2 + 0,862\,k^2 + l^2).$$

Die Anzahl Moleküle im Elementarbereich wird gleich 4. Die Gitterkonstante c wird

$$c = 6,852 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Das berechnete spezifische Gewicht ergibt sich zu 1,046, wenn man über sämtliche gute Linien mittelt und zu 1,035, falls man die Linien (2), (6) und (7) zugrundelegt. Die folgende Tabelle enthält einen ausführlichen Vergleich der Beobachtungen mit der Berechnung

Tabelle IV[2]).

Indizes	$Q_{ber.}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beob.	Nummer	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (beob.) / Q	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Differenz beob. — ber.	1 Proz. von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
100	0,49	—	—	—	—	—	—
010	0,86	—	—	—	—	—	—
001	1,00	—	—	—	—	—	—
110	1,36	—	—	—	—	—	—
101	1,49	—	—	—	—	—	—
011	1,86	—	—	—	—	—	—
200	1,98	0,0389	(2)	0,01965	0,0393	$-4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
111	2,36	0,0469	(3)	0,01987	0,0469	0 „	5 „
210	2,84	—	—	—	—	—	—
201	2,98	—	—	—	—	— —	—
020	3,45	0,0679	(6)	0,01958	0,0685	6 „	7 „
211	3,84	—	—	—	—	—	—
120	3,94	—	—	—	—	—	—
002	4,00	0,0788	(7)	0,01970	0,0794	— 6 „	8 „
021	4,45	—	—	—	—	—	—
300	4,45	—	—	—	—	—	—
102	4,49	—	—	—	—	—	—
012	4,86	0,0967	(8)	0,01990	0,0965	+ 2 „	10 „

1) Die logarithmische Auftragung ist gewählt, damit der unbekannte Multiplikationsfaktor als Addend erscheint, durch eine Parallelverschiebung also eliminiert wird.

2) Die in der Tabelle nicht aufgeführten Linien mit den Nummern: (1), (4), (5) wurden als β-Linien angesehen und können als solche interpretiert werden.

Tabelle IV (Fortsetzung).

Indizes	$\varrho_{ber.}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beob.	Nummer	$\frac{\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \text{(beob.)}}{\varrho}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	Differenz beob. — ber.	1 Proz. von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
121	4,94	—	—	—	—	—	—
310	5,31	—	—	—	—	—	—
112	5,36	—	—	—	—	—	—
220	5,42	0,1084	(9)	0,02000	0,1077	$+7 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$
301	5,45			0,01989	0,1082	+2 „	11 „
202	5,98	0,1181	(10)	0,01975	0,1188	—7 „	12 „
311	6,31	—	—	—	—	—	—
221	6,42	0,1288	(11)	0,02007	0,1275	+13 „	13 „
212	6,84	0,1366	(12)	0,01997	0,1358	+8 „	14 „
022	7,45	0,1467	(13)	0,01967	0,1479	—12 „	15 „
030	7,76	—	—	—	—	—	—
320	7,89			0,01997	0,1567	+9 „	16 „
100	7,90	0,1576	(14)	0,01995	0,1569	+7 „	16 „
122	7,94			0,01985	0,1577	—1 „	16 „
130	8,25	0,1645	(15)	0,01994	0,1638	+7 „	16 „
302	8,45	—	—	—	—	—	—
031	8,76	—	—	—	—	—	—
410	8,77	—	—	—	—	—	—
321	8,89	—	—	—	—	—	—
401	8,90	—	—	—	—	—	—
003	9,00	—	—	—	—	—	—
131	9,25			—	0,1836	+4 „	18 „
312	9,31	0,1840	(16)	—	0,1848	0 „	18 „
222	9,42	0,1890	(17)	—	0,1870	0 „	18 „
103	9,49			—	0,1884	0 „	18 „
230	9,73	—	—	—	—	—	—
411	9,77	—	—	—	—	—	—
013	9,86	—	—	—	—	—	—
113	10,36	0,2068	(18)	—	0,2057	+11 „	21 „
231	10,73	0,2121	(19)	—	0,2131	—10 „	21 „
203	10,98	—	—	—	—	—	—
420	11,35	—	—	—	—	—	—
032	11,76	0,2322	(20)	—	0,2335	—13 „	23 „
213	11,84	—	—	—	—	—	—
322	11,89	—	—	—	—	—	—
402	11,90	—	—	—	—	—	—
330	12,20	—	—	—	—	—	—
132	12,25	—	—	—	—	—	—
421	12,35	—	—	—	—	—	—
500	12,35	—	—	—	—	—	—
023	12,45	—	—	—	—	—	—
412	12,77	0,2545	(21)	—	0,2536	+9 „	25 „
123	12,94			—	0,2570	—25 „	25 „
331	13,20	—	—	—	—	—	—
510	13,21	—	—	—	—	—	—
501	13,35	—	—	—	—	—	—
303	13,45	—	—	—	—	—	—
232	13,73	0,2710	(22)	—	0,2726	—16 „	27 „
040	13,79			—	0,2739	—29 „	27 „
511	14,21	—	—	—	—	—	—
140	14,28	—	—	—	—	—	—
313	14,31	—	—	—	—	—	—
223	14,42	0,2901	(23)	—	0,2863	+38 „	29 „
041	14,79			—	0,2937	—36 „	29 „
141	15,28	—	—	—	—	—	—
422	15,35	—	—	—	—	—	—
430	15,66			—	0,3110	+7 „	31 „
240	15,77	0,3117	(24)	—	0,3132	—15 „	31 „
520	15,80			—	0,3139	—22 „	31 „
004	16,00	—	—	—	—	—	—
332	16,20	—	—	—	—	—	—
502	16,35	—	—	—	—	—	—
104	16,49	—	—	—	—	—	—
431	16,66	—	—	—	—	—	—
033	16,76	—	—	—	—	—	—
241	16,77	—	—	—	—	—	—
521	16,80	—	—	—	—	—	—
014	16,86	—	—	—	—	—	—

Tabelle IV (Fortsetzung).

Indizes	$\varrho_{\text{ber.}}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ beob.	Nummer	$\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}\text{(beob.)}}{\varrho}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Differenz beob. — ber.	1 Proz. von $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$
323	16,89	—	—	—	—	—	—
403	16,90	—	—	—	—	—	—
512	17,21	0,3400	(25)	—	0,3418	$-18\cdot10^{-4}$	$34\cdot10^{-4}$
133	17,25			—	0,3426	-26 „	34 „
114	17,36	—	—	—	—	—	—
413	17,77	—	—	—	—	—	—
600	17,78	—	—	—	—	—	—
042	17,79	—	—	—	—	—	—
204	17,98			—	0,3572	$+28$ „	36 „
340	18,24	0,3600	(26)	—	0,3624	-24 „	36 „
142	18,28			—	0,3633	-33 „	36 „
610	18,64			—	0,3703	$+13$ „	37 „
233	18,73	0,3716	(27)	—	0,3720	-4 „	37 „
601	18,78			—	0,3731	-15 „	37 „
214	18,84			—	0,3743	-27 „	37 „
341	19,24	—	—	—	—	—	—
024	19,45	—	—	—	—	—	—
611	19,64			—	0,3900	$+33$ „	39 „
432	19,66			—	0,3905	$+28$ „	39 „
242	19,77	0,3933	(28)	—	0,3926	$+7$ „	39 „
522	19,80			—	0,3934	-1 „	39 „
124	19,94			—	0,3960	-27 „	39 „
530	20,11	—	—	—	—	—	—

Diese Deutung scheint mit Rücksicht auf die auftretenden Indizes besser zu sein als die zuerst erwähnte. Da sie — wie gewöhnlich bei rhombischen Kristallen — nicht die einzig denkbare ist, kann die bloße Übereinstimmung der Linienlagen nicht als hinreichende Stütze für ihre Richtigkeit dienen. Mit Hilfe der Pulveraufnahmen allein läßt sich demnach die quadratische Form und damit die Molekülzahl nicht mit genügender Sicherheit feststellen. Die erwähnten Zahlen sind deshalb nur als vorläufiger Vorschlag aufzufassen. Versuche, das Beobachtungsmaterial mit Hilfe von Laue-Aufnahmen zu vervollständigen, sind angefangen.

Die Arbeit entstand auf Anregung von Debye, dem ich für seine Ratschläge während derselben auch hier bestens danken möchte.

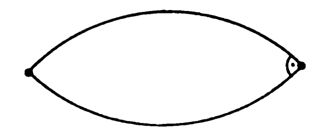
Stockholm, August 1922.

(Eingegangen 28. Februar 1923.)

Entgegnung auf die Bemerkungen von Herrn Lanczos über die de Sittersche Welt.

Von H. Weyl.

Gegenüber der Kritik, welche Herr Lanczos in dieser Zeitschr. **23**, 539—543, 1922 an einer von mir angestellten Rechnung über die statische Welt mit Massenhorizont übt (erschienen: diese Zeitschr. **20**, 31—34, 1919), halte ich an der Richtigkeit meines Resultates fest: daß man eine überall reguläre statische Lösung der kosmologischen Gravitationsgleichungen Einsteins bekommt, wenn eine den Raumäquator umgebende Zone beliebiger Dicke mit inkompressibler Flüssigkeit von geeigneter Dichte erfüllt wird. Die Versöhnung des Widerstreits, welche zwischen unsern Resultaten zu bestehen scheint, liegt darin, daß das „Sphäroïd" im vierdimensionalen euklidischen Raum, welches im Falle einer unendlich schmalen Flüssigkeitszone den Weltraum kongruent abbildet, den in der beistehenden Figur gezeichneten Meridianschnitt



besitzt. Der Winkel der beiden Kreisbögen ist 90^0 und konvergiert nicht, wie Herr Lanczos annahm, mit abnehmender Schichtdicke der Flüssigkeit gegen 180^0; die Größe ε im ersten Teil, σ_0 im zweiten Teil seiner Note ist nicht unendlich klein, und infolgedessen versagt die von ihm angewendete Methode der Näherungsrechnung.

Der Krümmungsradius des leeren Raumes sei $= 1$ gesetzt[1]). In der Flüssigkeitszone gilt dann die Gleichung

1) Selbst die kleine Rüge, welche Herr Lanczos meiner Rechenkunst in Fußnote 2, S. 539 erteilt, weise ich zurück, da jene Größe, welche bei Herrn Lanczos λ heißt, von mir mit $\frac{1}{2}\lambda$ bezeichnet wird.



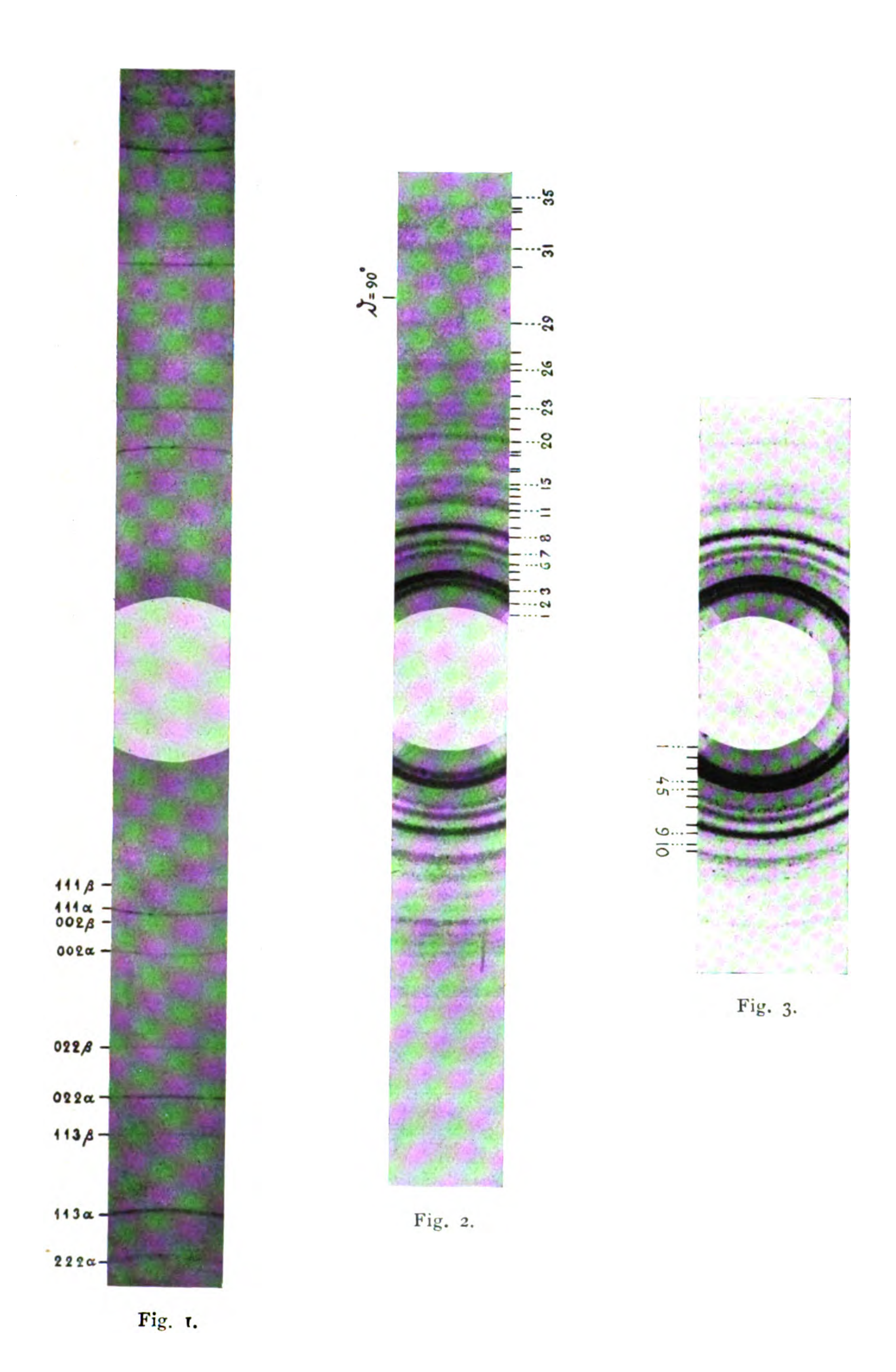


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

B. Broomé, Röntgenometrische Beobachtungen an festem Benzol.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

$$\frac{1}{h^2} = 1 + \frac{2M}{r} - \left(1 + \frac{\mu}{3}\right) r^2 \text{ mit } 2M = \frac{\mu r_0^3}{3}.$$

r_0 ist der Radius ihrer beiden Grenzkugeln; der Radius a der Äquatorkugel (r_m bei Herrn Lanczos) ist die zwischen r_0 und 1 gelegene Nullstelle von $\frac{1}{h^2}$. Sie ist also Wurzel einer Gleichung 3. Grades; um ihre Auflösung zu umgehen, wandte ich den Kunstgriff an, daß ich a als neue Maßeinheit für die Längen einführte; ich setzte also $r/a = \varrho$, $r_0/a = \varrho_0$. Das ist auch für die Behandlung der unendlich schmalen Flüssigkeitszone zweckmäßig; denn dieser Fall ist nicht dadurch charakterisiert, daß r_0, sondern daß $r_0/a = \varrho_0$ unendlich wenig von 1 abweicht. Setze ich einen Augenblick zur Abkürzung

$$1 + \frac{\mu}{3} = \nu,$$

so hat man also

$$1 + \frac{\mu r_0^3}{3a} = \nu a^2; \tag{1}$$

und indem man aus dem Zähler von

$$\frac{1}{h^2} = \frac{-\nu r^3 + r + 2M}{r}$$

den darin enthaltenen Faktor $(r - a)$ ausdividiert, findet man

$$\frac{1}{h^2} = \frac{a - r}{r} \cdot \{\nu r^2 + \nu a r + (\nu a^2 - 1)\}$$

oder wie a. a. O.

$$\frac{1}{h^2} = \frac{1 - \varrho}{\varrho} \cdot \frac{\varrho^2 + \varrho + p}{1 - p}$$

mit

$$p = 1 - \frac{1}{\nu a^2}, \quad \frac{1}{1 - p} = \nu a^2. \tag{2}$$

Nach (1) ist auch

$$p = \frac{\nu a^2 - 1}{\nu a^2} = \frac{\mu r_0^3}{3 \nu a^3} = \varrho_0^3 \left(1 + \frac{3}{\mu}\right). \tag{3}$$

Zwischen ϱ_0 und p bekommt man eine parameterfreie Gleichung, von der ich in meiner Note zeigte, daß sie für jeden Wert von p zwischen 0 und 1 eine und nur eine Lösung $\varrho_0(p)$ hat, welche allen an sie zu stellenden physikalischen Forderungen (positive Massendichte, positiver Druck) genügt; übrigens gehört auch umgekehrt zu jedem ϱ_0 ein und nur ein p. Nach (3) drückt sich die zu wählende Dichte μ der Flüssigkeit durch jene beiden Fundamentalgrößen so aus:

$$\mu = \frac{3p}{\varrho_0^3 - p}.$$

Darauf liefert (2) vermöge

$$\nu = 1 + \frac{\mu}{3} = \frac{\varrho_0^3}{\varrho_0^3 - p}: \quad \boxed{a^2 = \frac{\varrho_0^3 - p}{\varrho_0^3 (1 - p)}}$$

Endlich ist $r_0 = a\varrho_0$, und damit sind μ, a, r_0 durch ϱ_0 und p ausgedrückt.

Für ein ϱ_0, das unendlich wenig von 1 abweicht: $\varrho_0 = 1 - \sigma_0$ (σ_0 ist nicht dasselbe, was Herr Lanczos so bezeichnet, sondern in seiner Bezeichnungsweise $= \frac{\alpha_0}{r_m}$) hatte ich gefunden: $p \sim 1 - 6\sigma_0$. Damit geben die Gleichungen für μ und a^2:

$$\mu \sim \frac{1}{\sigma_0}, \quad a^2 \sim \frac{1}{2}.$$

Es kommt also in der Tat, wie behauptet, im Limes $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

In meiner früheren Note hatte ich a nicht berechnet; bei der Auswertung der Masse im Grenzfall $\varrho_0 \sim 1$ hatte ich vielmehr, ohne die Sachlage zu prüfen, $a = 1$ eingesetzt. Mit dem richtigen Wert $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ bekommt man als Masse der unendlich schmalen Flüssigkeitszone 8π. Das gleiche Resultat ergibt sich aus den Formeln von Herrn Lanczos bei Anwendung auf die scharfe Kante des abgebildeten Sphäroïds.

Über die ganze kosmologische Frage, zu deren Klärung diese Rechnungen angestellt wurden, und den Widerstreit zwischen den Standpunkten von Einstein und de Sitter vgl. die ausführliche Diskussion in § 39 der 5. Aufl. von „Raum, Zeit, Materie" (Springer 1923).

(Eingegangen 27. Januar 1923.)

Die Reißfestigkeit von Steinsalz.

Von F. Zwicky.

Von Polanyi[1]) wurde vor einiger Zeit durch eine Überschlagsrechnung wahrscheinlich gemacht, daß sich die Reißfestigkeit von Steinsalz nach der Ionentheorie 100- bis 1000 mal größer ergibt als der experimentell dafür gefundene Wert. Im Folgenden wird dieses Resultat durch direkte genauere Berechnung bestätigt. Eine Lösung des Widerspruchs scheint möglich bei Berücksichtigung der Temperaturbewegung. Dieser Lösung läßt sich auch die Überlegung von Polanyi einordnen, da dann in seiner

1) Polanyi, Zeitschr. f. Phys. 7, 323, 1921.

Energiebilanz noch eine Wärmeenergie eingesetzt werden muß.

Die Berechnung der Reißfestigkeit erfolgt auf Grund der allgemeinen Anschauungen, die Born[1]) über die Ionentheorie entwickelt hat. Ein $NaCl$-Kristall ist bekanntlich aufgebaut aus Na^+- und Cl^--Ionen. Zwei Partikel (i, k) im Abstand r_{ik} besitzen die potentielle Energie

$$\varphi_{ik} = -\frac{e^2}{r_{ik}} + \frac{A_{i,k}}{r_{ik}^p}.$$

Der erste Summand rührt von der Coulombschen Kraft her. Der zweite ist ein phänomenologischer Ansatz für die Wirkung der abstoßenden Kräfte, für dessen Begründung wir auf die Bornschen Arbeiten verweisen. Der Wert der Konstanten $A_{i,k}$ hängt davon ab, welche zwei Ionenarten sich gegenüber stehen. Man kommt indessen schon zu einer ganz guten Darstellung der elastischen Konstanten und der Reststrahlen bei Steinsalz, wenn man an Stelle der verschiedenen $A_{i,k}$ eine einzige Konstante A benutzt, wie Born[2]) gezeigt hat. Zur Vereinfachung der Rechnungen verwenden wir auch diesen Ansatz.

Die Anteile u^- und u^+, welche von anziehenden und abstoßenden Kräften zur Energie eines Teilchens im Kristall geliefert werden, können wir immer getrennt behandeln. Wir unterscheiden sie durch obere Indizes „$-$" und „$+$".

Da bei den Halogen-Alkalisalzen die negativen Halogen- und die positiven Alkaliionen abwechslungsweise in den Eckpunkten eines flächenzentrierten kubischen Gitters sitzen, benutzen wir mit Vorteil die Madelungsche Methode zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale. Wir denken uns nämlich das Gitter aus Geraden aufgebaut, auf welchen sich in gleichen Abständen $\frac{\varrho}{2}$ die beiden Ionenarten abwechslungsweise folgen. Wählen wir eine solche Gerade als x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems (x, y, z), dessen Nullpunkt mit einem positiven Ion zusammenfällt, so erzeugt sie im Aufpunkt $P(x, y, z)$ ein Potential[3])

$$V_P^- = \frac{8e}{\varrho}\sum_{l=1}^{\infty} K_0\left[2\pi(2l-1)\frac{\sqrt{y^2+z^2}}{\varrho}\right] \cos 2\pi(2l-1)\frac{x}{\varrho}, \quad (1)$$

wobei e die Ladung der Ionen und K_0 eine Hankelsche Funktion bedeutet. In der Bezeichnungsweise der im folgenden immer benutzten Tafeln von Jahnke-Emde gilt

$$K_0(X) = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(iX) = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(Y).$$

$H_0^{(1)}(Y)$ ist die eigentliche Hankelsche Funktion erster Art (vom Index Null), welche den allgemeinen Relationen der Zylinderfunktionen genügt. Für uns sind wichtig die Gleichungen

$$\frac{d^2 H_0^{(1)}}{dY^2} = -H_0^{(1)} - \frac{1}{Y}\frac{dH_0^{(1)}}{dY}$$

und

$$\frac{dH_0^{(1)}}{dY} = H_1^{(1)}(Y)$$

(Hankelsche Funktion erster Art vom Index 1).

Auf die Funktion K_0 umgedeutet bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} K_0''(X) &= K_0 - \frac{1}{X}K_0' \\ \text{und} \quad \frac{dK_0}{dX} &= \frac{\pi}{2} H_1^{(1)}(iX). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ finden wir tabelliert. Falls die zweite Ableitung K_0'' auftritt, wird sie immer mit Hilfe von (4) auf diese beiden Funktionen zurückgeführt.

Jede der oben herausgegriffenen Geraden $g_{m,n}$ charakterisieren wir durch zwei Indizes m, n, so daß der Spurpunkt derselben mit der (y, z)-Ebene die Koordinaten

$$y = m\frac{\varrho}{2}, \quad z = n\frac{\varrho}{2}$$

hat. Der senkrechte Abstand dieser Reihe vom Nullpunkt ist also

$$r = \frac{\varrho}{2}\sqrt{m^2+n^2},$$

falls der Kristall undeformiert ist. Die Gesamtenergie berechnet sich durch Summation über alle Reihen (m, n), wobei $g_{0,0}$ gesondert behandelt werden muß. Gegenüber den Partikeln dieser Geraden besitzt das Ion im Nullpunkt die elektrostatische Energie

$$u_{0,0}^- = 2\sum_{\sigma=1}^{\infty}(-1)^\sigma \frac{e^2}{\sigma\frac{\varrho}{2}} = -4\lg 2\cdot\frac{e^2}{\varrho}.$$

Die von den abstoßenden Kräften herrührende Energie berechnet man durch Summation aller Einzelwirkungen. Ein Teilchen an der Stelle (ξ, η, ζ) ergibt gegenüber dem Ion im Nullpunkt die Energie $\frac{A}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{p/2}}$. Est ist also der Anteil der abstoßenden Kräfte zur Energie eines Ions

$$u^+ = \sum{}' \frac{A}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{p/2}}.$$

1) M. Born u. A. Landé, Berl. Ber. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. 1918, S. 202; M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. 1918, S. 230.

2) M. Born, Ann. d. Phys. 61, 87, 1920.

3) E. Madelung, diese Zeitschr. 19, 524, 1918.

Der Akzent an der Summe bedeutet, daß dieselbe über alle Partikel des Gitters zu erstrecken ist mit Ausnahme desjenigen im Nullpunkt selbst. So findet man für die Energie pro cm³ das bekannte Resultat

$$U = -13{,}9\,\frac{e^2}{a^4} + \frac{C_{(p)}}{a^{p+3}},$$

wo für die Gitterkonstante a von $NaCl$ der Wert $5{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm zu setzen ist. Die Konstante C ist aus der Gleichgewichtsbedingung zu entnehmen. Die unbekannte Potenz p ist von Born aus der Kompressibilität bestimmt worden. Wir benutzen einen mittleren Wert $p = 9$. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Konstante A aus C zu

$$A = 24{,}7 \cdot 10^{-82}.$$

Die Reißfestigkeit von $NaCl$.

Wir beschäftigen uns nur mit der Reißfestigkeit bei Dehnung des Kristalls in Richtung einer Hauptachse. Dieselbe ist folgendermaßen definiert. Denken wir uns das Gitter in Richtung einer Schar von Würfelkanten so gedehnt, daß zwei benachbarte Punkte vom Abstand $\frac{a}{2}$ auf eine Entfernung x gebracht werden. Wenden wir in Richtung der beiden andern Hauptachsen keine Kraft an, so wird sich eine Querkontraktion einstellen, welche aus den Quadraten mit der Seitenlänge $\frac{a}{2}$ in den zur x-Achse senkrechten Ebenen solche mit den Seiten y entstehen läßt. Die elastische Energie $U(x, y)$ des so deformierten Kristalls wird nur eine Funktion von x sein, da y zwangsweise mit x zusammenhängt durch die Gleichgewichtsbedingung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x = F(x, y) = 0 \quad \text{für alle } x. \qquad (\alpha)$$

Die Ableitung

$$\frac{dU}{dx} = \frac{\partial U}{\partial x} + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)\frac{dy}{dx} = \frac{\partial U}{\partial x}$$

ist ein Maß für die Kraft in der x-Richtung. Sie wächst zuerst mit zunehmendem x bis zu einem Maximum, um dann bis $x = \infty$ wieder Null zu werden. Ihr Maximalwert bei Zugrundelegung eines prismatischen Stabes mit der Grundfläche 1 cm² ist die Reißfestigkeit. Bei $NaCl$ hat R den Wert $R = 5{,}31 \cdot 10^7$ dyn/cm². Aus obigem geht hervor, daß die für die Reißstelle charakteristischen Größen x_R, y_R die Bedingung

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = 0$$

erfüllen müssen. Führen wir die partiellen Differentialquotienten ein, so wird unter Berücksichtigung von (α)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\frac{dy}{dx} + \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 0. \qquad (3)$$

a) die Querkontraktion.

Denken wir uns zur Berechnung von u^- die Punktreihen (m, n) in die x-Richtung gelegt, so erhalten wir unter Verwendung der früheren Bezeichnungen

$$u^-_{m,n} = (-1)^{m+n}\frac{4e^2}{x}\sum_{\sigma=1}^{\infty} K_0\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right],$$

$$u^- = \sum_{m,n} u^-_{m,n}, \qquad u^+ = \sum_{m,n,l}\frac{A}{(l^2x^2+m^2y^2+n^2y^2)^{p/2}},$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}(u^+ + u^-) = \frac{4\pi e^2}{x^2}\sum_{m,n}{}'(-1)^{m+n}\sqrt{m^2+n^2}\sum_{\sigma}(2\sigma-1)K_0'\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right]\\ -\sum_{m,n,l}{}' p(m^2+n^2)y\left[n^2y^2+m^2y^2+l^2x^2\right]^{-\frac{p}{2}-1} = 0.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Setzt man

$$x = \frac{a}{2}(1+\xi), \qquad y = \frac{a}{2}(1+\eta),$$

so ergibt Gleichung (4) den in Fig. 1 dargestellten funktionellen Zusammenhang zwischen η und ξ. Für kleine ξ ist η dazu proportional. Phänomenologisch erhält man für das Verhältnis

$$\frac{\eta}{\xi} = -\frac{c_{12}}{c_{11}+c_{12}} = -0{,}217 = \operatorname{tg}\alpha.$$

Nachher bleibt η zurück und strebt für $\xi = \infty$ asymptotisch einem Grenzwert η_∞ zu. Dieses η_∞ hat folgende Bedeutung. Denken wir uns die Na- und Cl-Ionen abwechslungsweise in den Eckpunkten eines ebenen quadratischen Rasters verteilt, so ist die stabile Konfiguration jene, bei welcher die Gitterkonstante gleich $a(1+\eta_\infty)$ wird. Die Stabilität gilt dabei nur für Verrückung in der Ebene. Nach einer analogen Rechnung, wie man sie zur Bestimmung der

Gitterkonstanten des räumlichen Punktsystems durchzuführen hat, ergibt sich in unserem Fall

$$\eta_\infty = -0{,}0537.$$

Wir gehen nun über zur Berechnung der

b) Reißstelle.

Es werden im folgenden die in (3) auftretenden Funktionen $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y}, \frac{dy}{dx}$ einzeln berechnet, wobei u die potentielle Energie eines Atoms bedeutet. Mit

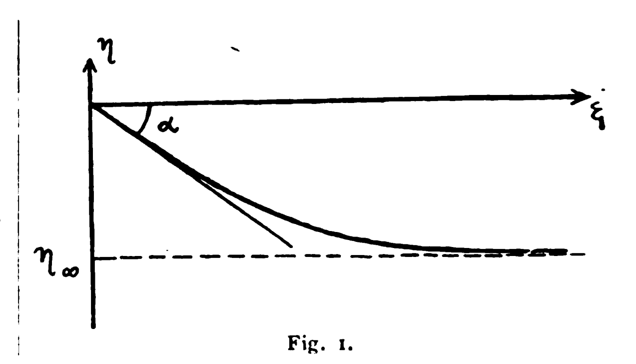


Fig. 1.

$$u^-_{m,n} = (-1)^{m+n} \frac{4e^2}{x} \sum_{\sigma=1} K_0\left[\frac{y}{x}\sqrt{m^2+n^2}\,\pi(2\sigma-1)\right],$$

erhält man

$$\frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial x^2} = 4e^2(-1)^{m+n}\Big\{\frac{2}{x^3}\sum_\sigma K_0[\ldots] + 4\pi\sqrt{m^2+n^2}\,\frac{y}{x^4}\sum_\sigma (2\sigma-1)K_0'[\ldots]$$

$$+ \pi^2(m^2+n^2)\frac{y^2}{x^5}\sum_\sigma K_0''[\ldots](2\sigma-1)^2\Big\}$$

$$= 4e^2(-1)^{m+n}\Big\{\frac{2}{x^3}\sum_\sigma K_0\left[\frac{y}{x}\sqrt{m^2+n^2}(2\sigma-1)\pi\right]$$

$$+ \pi^2(m^2+n^2)\frac{y^2}{x^5}\sum_\sigma K_0\left[\frac{y}{x}\sqrt{m^2+n^2}(2\sigma-1)\pi\right](2\sigma-1)^2$$

$$+ 3\pi\sqrt{m^2+n^2}\,\frac{y}{x^4}\sum_\sigma (2\sigma-1)K_0'\left[\frac{y}{x}\sqrt{m^2+n^2}(2\sigma-1)\pi\right]\Big\}.$$

Das Element der Energie, herrührend von abstoßenden Kräften ist

$$u^+_{m,n,l} = A(l^2x^2 + m^2y^2 + n^2y^2)^{-\frac{p}{2}},$$

$$\frac{\partial^2 u^+_{l,m,n}}{\partial x^2} = -A p\, l^2(l^2x^2 + m^2y^2 + n^2y^2)^{-\frac{p}{2}-1}$$

$$+ A p(p+2)x^2 l^4(l^2x^2 + m^2y^2 + n^2y)^{-\frac{p}{2}-2}.$$

Es wird

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \sum_{l,m,n}{}' \frac{\partial^2 u^+_{l,m,n}}{\partial x^2} + \sum{}' \frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u^-_{00}}{\partial x^2}.$$

$\sum'$ bedeutet immer Summation der auftretenden Indizes über alle ganzen Zahlen und Null, wobei aber nicht alle zugleich Null gesetzt werden dürfen. Die Wirkung der Nullreihe muß besonders berechnet werden.

$$u^-_{00} = 2\frac{e^2}{x}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^\nu}{\nu} = -2\lg 2\,\frac{e^2}{x},$$

$$\frac{\partial^2 u^-_{00}}{\partial x^2} = -4\lg 2\,\frac{e^2}{x^3}.$$

Für $\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y}$ ergeben sich folgende Ausdrücke

$$\frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial y^2} = (-1)^{m+n}\frac{4\pi^2e^2}{x^3}(m^2+n^2)\sum_\sigma (2\sigma-1)^2 K_0''\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right]$$

$$= (-1)^{m+n}4\pi e^2\Big\{\frac{\pi}{x^3}(m^2+n^2)\sum_\sigma(2\sigma-1)^2K_0\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right]$$

$$- \frac{1}{x^2y}\sqrt{m^2+n^2}\sum_\sigma(2\sigma-1)K_0'\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right]\Big\}$$

$$\frac{\partial^2 u^-_{00}}{\partial y^2} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 u^+_{l,m,n}}{\partial y^2} = A p \Big\{ -(m^2+n^2)(l^2x^2+m^2y^2+n^2y^2)^{-\frac{p}{2}-1}$$

$$+(p+2)(m^2+n^2)^2(l^2x^2+m^2y^2+n^2y^2)^{-\frac{p}{2}-2}\Big\},$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \sum{}' \frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial y^2} + \sum{}' \frac{\partial^2 u^+_{l,m,n}}{\partial y^2}.$$

Den Wert von $\frac{dy}{dx}$ finden wir mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung wie folgt:

$$F(x,y) = \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial F}{\partial x}}{\frac{\partial F}{\partial y}} = -\frac{\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}}.$$

Der Zähler dieses Quotienten ist bereits im obigen explizit angegeben. Für den Nenner erhalten wir

$$\frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial x^2} = 4e^2(-1)^{m+n}\Big\{ -\frac{2\pi}{x^3}\sqrt{m^2+n^2}\sum_{\sigma=1}^{\infty}(2\sigma-1)K_0'\left[\frac{y}{x}\sqrt{m^2+n^2}(2\sigma-1)\pi\right]$$

$$-\pi^2(m^2+n^2)\frac{y}{x^4}\sum_{\sigma=1}^{\infty}(2\sigma-1)^2 K_0''\left[\frac{y}{x}\sqrt{m^2+n^2}\pi(2\sigma-1)\right]\Big\},$$

$$\frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial x\partial y} = 4e^2(-1)^{m+n}\Big\{ -\pi^2(m^2+n^2)\frac{y}{x^4}\sum_{\sigma=1}^{\infty}(2\sigma-1)^2 K_0\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right]$$

$$-\frac{\pi}{x^3}\sqrt{m^2+n^2}\sum_{\sigma}(2\sigma-1)K_0'\left[\frac{y}{x}\pi(2\sigma-1)\sqrt{m^2+n^2}\right]\Big\},$$

$$\frac{\partial^2 u^-_{00}}{\partial x^2} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 u^+_{l,m,n}}{\partial x^2} = A p(p+2)(m^2+n^2)l^2 x y(l^2x^2+m^2y^2+n^2y^2)^{-\frac{p}{2}-2},$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y} = \sum_{l,m,n}{}' \frac{\partial^2 u^+_{l,m,n}}{\partial x\partial y} + \sum{}' \frac{\partial^2 u^-_{m,n}}{\partial x\partial y}.$$

Die Gleichung $\frac{d^2U}{dx^2} = 0$ für die charakteristischen Längen

$$x_R = \frac{a}{2}(1+\xi_R), \quad y_R = \frac{a}{2}(1+\eta_R)$$

der Reißstelle läßt sich natürlich nicht streng auflösen. Ich habe daher $\frac{d^2u}{dx^2}$ für einige x-Werte numerisch berechnet und die Nullstelle durch Interpolation gesucht. Man findet

$$\xi_R = 0{,}14, \quad \eta_R = -0{,}023.$$

Mit diesen Zahlen wurde berechnet

c) die Reißfestigkeit.

Der allgemeine Ausdruck dafür ergibt sich wie folgt. Sei U die Energie eines Würfels von einem cm³ Inhalt, dessen Kanten parallel den Hauptachsen des Kristalls orientiert sind. Vergrößern wir x um dx, so wird die Würfelkante um die Strecke ds verlängert, wobei

$$ds = \frac{1}{\frac{a}{2}}dx = \frac{2}{a}dx.$$

Die Kraft $\varkappa$, die dabei wirkt, ergibt sich aus der Energieänderung

$$\varkappa\, ds = dU, \quad \varkappa = \frac{a}{2}\frac{\partial U}{\partial x}.$$

U ist aber nach früherer Berechnung gleich

$$U = \frac{4}{a^3}\Big[\sum_{m,n}{}' u^-_{m,n} + u^-_{00}$$

$$+ \sum_{l,m,n}{}' A(l^2x^2+m^2y^2+n^2y^2)^{-p}\Big],$$

$$u_{m,n}^{-} = (-1)^{m+n} \frac{4e^2}{x} \sum_{\sigma} K_0 \left[\frac{y}{x} \pi (2\sigma - 1) \sqrt{m^2 + n^2} \right],$$

$$u_{00}^{-} = -2 \lg 2 \frac{e^2}{x} \cdot$$

Durch Differentiation folgt leicht der Ausdruck für x. Setzen wir darin für die Variabeln x und y die Werte derselben an der Reißstelle ein

$$x_R = 1,14 \frac{a}{2}, \quad y = 0,977 \frac{a}{2},$$

so nimmt x seinen maximalen Betrag an, d. h. es ist dann x gleich der Reißfestigkeit R in Richtung einer Hauptachse. Numerisch wird

$$R = 2 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2.$$

Experimentell wurde gefunden

$$R = 5,31 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2.$$

Der theoretische Wert ist also fast 400mal zu groß. Wir stellen im folgenden noch eine kleine Betrachtung an, welche eventuell geeignet ist, diesen krassen Widerspruch aufzuklären.

d) Einfluß der Temperaturbewegung auf die Reißfestigkeit.

Die obige Berechnung gilt natürlich nur für den Fall, daß die Ionen in den Gitterpunkten festliegen. Man übersieht sofort, daß das so erhaltene Resultat unter Umständen beträchtlich modifiziert werden kann durch Berücksichtigung der Temperaturbewegung, die ja von derselben Größenordnung ist wie die oben angegebene Veränderung der Gitterkonstanten von der Gleichgewichtslage bis zur Reißstelle. Um einen vorläufigen Aufschluß über die Stärke der Temperaturabhängigkeit von R zu erhalten, führte ich, auf Vorschlag von Herrn Prof. Debye, an folgendem einfachen Fall eine Überschlagsrechnung aus. An Stelle des Kristalls denken wir uns ein einziges Na-Ion einem Cl-Ion gegenübergestellt. Ihre gegenseitige potentielle Energie sei

$$U_r = -\frac{e^2}{r} + \frac{A}{r^p}$$

entsprechend den für den Kristall gemachten Annahmen. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{e^2}{a^2} - p \frac{A}{a^{p+1}} = 0,$$

so daß wir für den Abstand a, in welchem sich die Ionen einstellen, finden

$$a = \left(\frac{pA}{e^2}\right)^{\frac{1}{p-1}}.$$

Reißen wir die beiden Ionen auseinander, so ist die maximale Kraft

$$R = -\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{\max.}$$

erreicht für jenes r_0, für welches

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} = -2 \frac{e^2}{r_0^3} + p(p+1) \frac{A}{r_0^{p+2}} = 0.$$

Für $p = 9$ wird

$$r_0 = 5^{\frac{1}{8}} a = 1,22 a.$$

Die Temperaturbewegung berücksichtigen wir folgendermaßen. Wir denken uns das eine Ion festgehalten, während das andere um eine mittlere Lage r Schwingungen ausführt von der Amplitude ξ. In einem bestimmten Moment besitzt es die potentielle Energie

$$U = -\frac{e^2}{x} + \frac{A}{x^p}, \quad x = r - \xi.$$

Ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ξ zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt gleich $w(\xi)$, so entspricht der Lage r eine mittlere Energie

$$\overline{U}_r = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{e^2}{x} + \frac{A}{x^p}\right) w(\xi) d\xi.$$

Entwickeln wir den Integranden nach ξ, so ergibt sich

$$\overline{U}_r = \int_{-\infty}^{+\infty} (X_0 + X_1 \xi + X_2 \xi^2 + \ldots) w(\xi) d\xi,$$

wobei die X_i nicht von ξ abhängen. Das Glied

$$X_1 \overline{\xi} = X_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \xi w(\xi) d\xi$$

entspricht dem Effekt der Wärmeausdehnung und ist sehr klein, weil positive und negative Werte von ξ fast mit derselben Wahrscheinlichkeit vorkommen. Setzen wir also $\overline{\xi} = 0$, so folgt

$$\overline{U}_r = X_0 + X_2 \overline{\xi^2},$$

$$X_0 = -\frac{e^2}{r} + \frac{A}{r^p},$$

$$X_2 = -\frac{e^2}{r^3} + \frac{p(p+1)}{2} \frac{A}{r^{p+2}}$$

und damit

$$\frac{\partial \overline{U}_r}{\partial r} = \frac{e^2}{r^2} - \frac{A}{r^{p+1}} + \overline{\xi^2}\left[3 \frac{e^2}{r^4} - \tfrac{1}{2} p(p+1)(p+2) \frac{A}{r^{p+2}}\right].$$

Den maximalen Wert erreicht dieser Ausdruck bei kleinen ξ für $r = r_0$. Setzen wir noch $\overline{\xi^2} = \lambda^2 r_0$, so wird

$$\left(\frac{\partial \overline{U}_r}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{r_0^2}\left[1 - p\frac{A}{e^2 r_0^{p-1}} + \lambda^2\left\{3 - \frac{pA}{e^2 r_0^{p-1}}\frac{(p+1)(p+2)}{2}\right\}\right]$$
$$= \frac{e^2}{r_0^2}\left[1 - \tfrac{1}{5} + \lambda^2\left\{3 - \tfrac{1}{10}(p+1)(p+2)\right\}\right],$$

oder für $p = 9$

$$\left(\frac{\partial \overline{U}_r}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \tfrac{4}{5}\,\frac{e^2}{r_0^2}\left[1 - 10\lambda^2\right].$$

Das heißt die Reißkraft fällt bei kleinen Ausschwingungen linear mit λ^2 so ab, daß sie für $\lambda = \frac{1}{\sqrt{10}}$ Null würde. Lassen wir beide Ionen schwingen, so entspricht das einer Amplitude des einzelnen von ungefähr $^1/_6$ ihres Abstandes. Nach unsern jetzigen Vorstellungen ist eine Wärmebewegung von dieser Größe in Steinsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden. Für größere λ^2 wird R nicht mehr linear dazu abfallen, sondern schwächer, weil es erst für unendlich großes λ^2 asymptotisch gegen Null geht. Da λ^2 unter Voraussetzung quasielastischer Kräfte der kinetischen Energie $L(T)$ des Atoms proportional ist, ergibt sich mit der, aus der Theorie der spezifischen Wärmen bekannten Funktion $L(T)$ die in Fig. 2 dargestellte Ab-

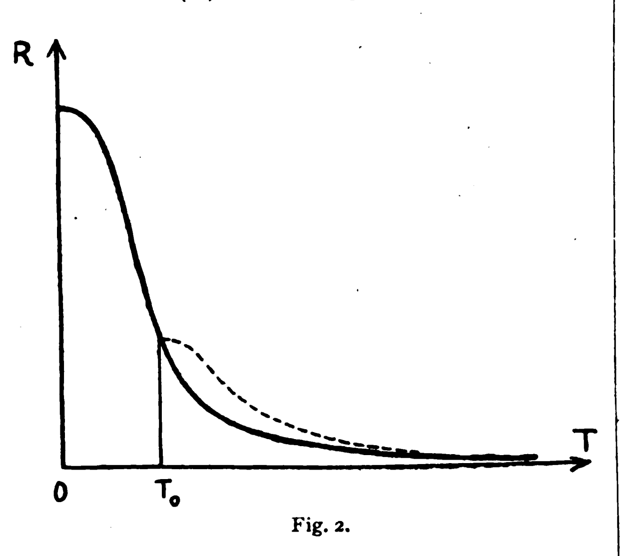


Fig. 2.

hängigkeit der Reißfestigkeit von der Temperatur. $R(T)$ müßte also bei 0^0 abs. eine horizontale Tangente besitzen entsprechend dem gleichen Verhalten von $L(T)$. Für Temperaturen, bei denen $L(T) \sim T$ (Äquipartition), folgt dann der oben abgeschätzte starke Abfall und weiter das asymptotische Verhalten gegen die T-Achse.

Das obige Bild wird erheblich geändert bei Vorhandensein einer Nullpunktsenergie. Dann spielt in der Figur der Punkt T_0 die Rolle des absoluten Nullpunkts. T_0 ist diejenige Temperatur, bei welcher die kinetische Energie

$$L(T_0) = \frac{kT}{2}$$

gleich ist der Nullpunktsenergie $\frac{h\nu}{2}$. Aus der spezifischen Wärme von Steinsalz ergibt sich bei Übereinanderlagerung einer Debyeschen (F_1) und einer Einsteinschen Funktion (F_2)

$$h\nu_1 = 282k\,(F_1), \quad h\nu_2 = 229k\,(F_2),$$

so daß T_0 in der Gegend von 250^0 liegen dürfte. Der Hauptanteil des starken Absinkens von R wäre also in diesem Fall der Nullpunktsenergie zuzuschreiben. $R(T)$ würde sich durch die gestrichelte Kurve darstellen, wobei der absolute Nullpunkt bei T_0 eingetragen ist. Sollte eine genauere Theorie die obigen Überlegungen bestätigen, so wäre also eine Möglichkeit gegeben, mit Hilfe von Messungen der Reißfestigkeit etwa bei Wasserstofftemperaturen, die Nullpunktsenergie experimentell festzustellen. Je nachdem R bei tiefen Temperaturen gegen einen Wert von der Größenordnung 10^{10} dyn/cm² oder einen bedeutend kleineren strebt, würde man schließen auf Nichtexistenz oder Existenz derselben. Leider sind bis jetzt noch zu wenig Messungen von R vorhanden, als daß man über dessen Temperaturabhängigkeit sichere Aussagen machen könnte.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß die Reißfestigkeit als Funktion der Temperatur nach bekannten Methoden der Statistik streng zu berechnen ist. Man denke sich den Kristall gedehnt. Dann erteile man den Atomen noch beliebige Verrückungen q_i und Impulse p_i und bestimme die Gesamtenergie $U(p_i q_i)$. Nach Auswertung des Zustandsintegrals

$$Z = \int\limits_{\text{Alle Phasen}} e^{-\frac{U(p_i q_i)}{kT}}\, dp_i dq_i$$

folgt die freie Energie F bekanntlich nach der Formel

$$F = -kT \log Z, \quad k = 1{,}37 \cdot 10^{-16} \text{ erg.}$$

Daraus folgt dann die Reißfestigkeit durch bloße Differentiation.

(Eingegangen am 27. Februar 1923.)

Demonstrationen aus dem Gebiete der Radioaktivität.

(Aus dem Radium-Institut der Bergakademie Freiberg i. Sa.).

Von P. Ludewig.

Im folgenden soll eine Anordnung beschrieben werden, die dazu dient, die grundlegenden Meßmethoden der Radioaktivität zu demonstrieren. Sie hat sich in der Vorlesung über Radiumkunde an der Bergakademie Freiberg neben den früher beschriebenen Demonstrationsanordnungen[1]) gut bewährt[2]).

Bei den meisten radioaktiven Messungen ist die Meßanordnung im wesentlichen immer dieselbe: In eine Ionisationskammer ragt ein Zerstreuungsstab hinein, der mit dem Blättchen- bzw. Fadensystem eines Elektrometers verbunden ist. Nach der Aufladung des isolierten Systems fließt ein Ionisationsstrom durch den von der Strahlung leitend gemachten Ionisationsraum. Die Schnelligkeit der Bewegung des Elektrometerzeigers (Blättchen, Fäden usw.) ist ein Maß für die Stärke der Strahlung.

Will man radioaktive Messungen einem Hörerkreis demonstrieren, so ist es nötig, die Blättchen oder Fäden des Elektrometers auf einen Schirm zu projizieren. Dazu kann in bekannter Weise jedes Elektrometer (z. B. das Wulfsche) dienen. Der Nachteil bei Benutzung des Wulfschen Instrumentes besteht darin, daß zur Projektion der Fäden nicht nur eine für den Hörer unübersichtliche optische Anordnung getroffen werden muß, sondern auch besonders darin, daß es nicht möglich ist, mit einem Blick die ganze elektrische Anordnung zu übersehen. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, eine Anordnung zu schaffen, bei der mit möglichst einfachen Mitteln die Bewegung eines Elektrometerzeigers so projiziert wird, daß dabei der ganze Aufbau möglichst klar und deutlich von jedem der Zuhörer übersehen werden kann. Es sollte dabei nicht nur eine Übersicht über den Bau des Elektrometers, sondern auch über den Ionisationsraum und damit über den ganzen Mechanismus der Messung gewonnen werden können.

Das Elektrometer (Fig. 1) ist auf einem Holzbrett A montiert, das zur Durchführung

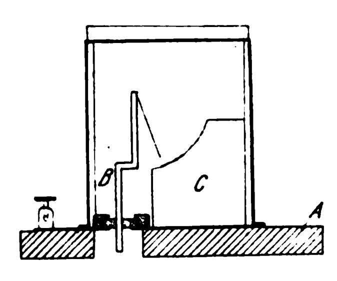


Fig. 1.

des Zerstreuungsstabes nach unten hin ein Loch besitzt. Der Blättchenträger B ist mit Bernstein isoliert und trägt ein dünnes Silberblättchen, das sich längs einer metallischen Skala C bewegt. C ist geerdet und sorgt für eine feste elektrostatische Bindung des Blättchens, sodaß es nicht über die Skala hinausschlagen kann. Das Ganze ist in einem rechteckigen Blechkasten untergebracht, der vorn und hinten durch Glasscheiben abgeschlossen ist.

Das Elektrometer wird nach Fig. 2 auf eine Art von optischer Bank gesetzt, bei der als Führungsschienen 2 Winkeleisen D dienen. Durch die 50 cm hohen Stützen E werden die Winkeleisen getragen. Diese Stützen sind hoch und sperrig gebaut, damit unter das Elektrometer Ionisationsgefäße jeder Art gebracht werden können. Der Raum F ist dann dafür frei und

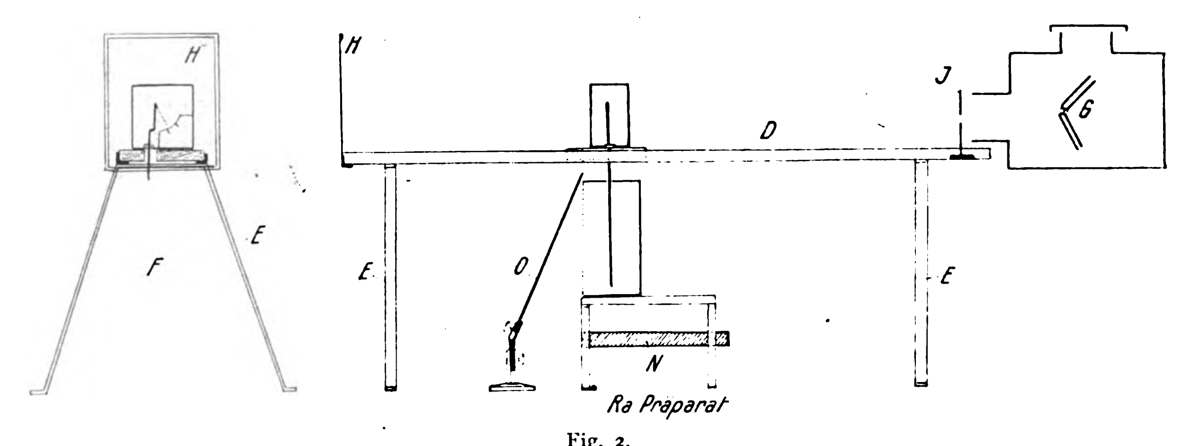


Fig. 2.

1) Ludewig, diese Zeitschr. 17, 145, 1916.
2) Die neue Apparatur kann von der Firma Fritz Kohl, Leipzig, Brüderstraße bezogen werden.

alles, was dort aufgebaut oder geändert wird, ist von weitem bequem zu überschauen. In den Raum F werden die verschiedenen Ionisationsanordnungen gebracht, die weiter unten beschrieben sind.

Das Elektrometer wird durch eine Bogenlampe G auf einen kleinen durchsichtigen Schirm H projiziert; eine Linsenanordnung ist nicht vorhanden. Falls eine Blende J vor die Bogenlampe gestellt wird, ist die Abbildung des einfachen Schattenbildes auf dem Schirm so gut, wie es sich nur wünschen läßt. Auf dem Schirm sind 2 Marken angebracht, die als Skalenmarken für die Bewegung des Elektrometerblättchens dienen. Bei der ausgeführten Anordnung entspricht der oberen Marke ein Voltwert von 900 Volt, der unteren von 460 Volt.

Der Schirm H ist leicht abzunehmen, so daß von vorn das Elektrometer selbst gezeigt werden kann. Nach dem Aufsetzen des Schirmes und dem Anzünden der Bogenlampe hat der Zuhörer das Schattenbild des Elektrometers auf dem Schirm vor sich und zu gleicher Zeit in dem Raum F die Ionisationsanordnung, die jeweils benutzt wird.

Der Normalverlust der Anordnung ist hinreichend klein; er betrug z. B. bei Einschaltung des Ionisationsraums nach Fig. 3 über 1 Stunde für den Zusammenfall des Blättchens zwischen den beiden Marken.

Versuche mit der Alphastrahlung von Pechblende und Polonium. Zum Nachweis von α-Strahlung dient der Ionisationsraum nach Fig. 3. Mit dem Elektrometer ist der Zerstreuungsstab K verbunden, der in das Ionisationsgefäß hineinragt. Dieses besteht aus einem rechteckigen Metallkasten, der vorn durch Drahtgaze abgeschlossen ist, damit man die Anordnung im Innern genau sehen kann. Auf der Rückseite ist eine kleine Tür angebracht, durch die man die α-strahlende Substanz in den Raum hineinbringen kann. Der Tisch L dient dazu, um einen Teller mit gepulverter Pechblende oder ein Poloniumpräparat aufzunehmen. Bei einem Versuch ergab sich bei 2,5 g guter Pechblende, die auf einem Teller von 12 cm Durchmesser ausgebreitet war, ein Abfallen des Blättchens am Elektrometer zwischen den beiden Marken von 25 Sekunden Dauer. Bringt man ein mit Polonium versehenes Blech in den Raum, so fallen die Blättchen fast augenblicklich zusammen. Mit dieser Ionisationskammer ist es natürlich auch möglich, in der Vorlesung nach der sog. α-Strahlenmethode ein Erz von unbekanntem Radiumgehalt mit einer analysierten Pechblende quantitativ zu vergleichen oder auch die Strahlung von Drähten zu zeigen, die in Emanation aktiviert worden sind usw.

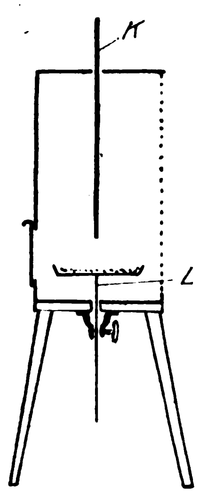


Fig. 3.

Versuch mit Gammastrahlen. Auch Versuche mit der Ionisationswirkung von γ-Strahlen lassen sich mit der Ionisationskammer nach Fig. 3 machen. Die Anordnung nach Fig. 4 dient dazu, die quadratische Abnahme der γ-Strahlung mit der Entfernung vom Präparat zu demonstrieren. Als Ionisationsgefäß dient ein rechteckiger Blechkasten, ähnlich wie in Fig. 3. Dieser steht auf einem Holzgestell, das nach rechts hin verlängert ist und auf dem sich der Träger M für das Radiumpräparat längs einer Skala verschieben läßt. Der Nullpunkt der Skala liegt in der Mitte der Ionisationskammer. Wurde auf den verschiebbaren Träger ein Radiumpräparat von 30 mg Radium-Element gelegt und dieses in ein Messingfilter von 1,5 mm Dicke zur Absorption der β-Strahlung gesteckt, so ergaben sich die Werte der folgenden Tabelle I.

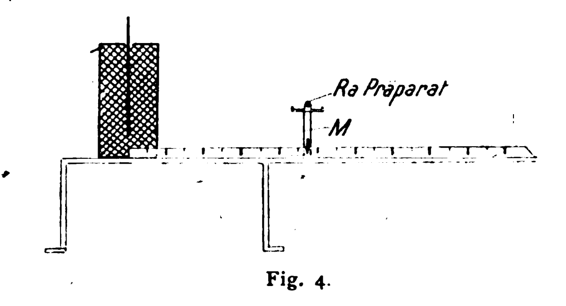


Fig. 4.

In Fig. 5 sind die reziproken Zeitwerte (multipliziert mit 1000, um bequeme Zahlen zu bekommen) in Abhängigkeit von der Entfernung aufgetragen. Die Ordinate gibt also ein Maß für die Stärke der Strahlung im Ionisationsraum. Bei geringer Entfernung des Präparats vom Ionisationsraum ist naturgemäß das quadratische

Tabelle I.

Entfernung	Zeitdauer der Bewegung des Blättchens zwischen den Marken	
r	t	$\frac{1}{t} \cdot 1000$
20	9,6 sec	104
30	18,0 „	56
40	30,0 „	33,2
50	42,5 „	23,5
60	62 „	16,1
70	84 „	11,9
80	112 „	8,9

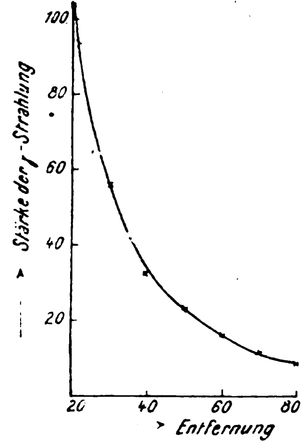


Fig. 5.

Gesetz nicht streng erfüllt, weil der Ionisationsraum in horizontaler Richtung zu große Ausdehnung besitzt; in größerer Entfernung stimmt das quadratische Gesetz recht gut. Macht man in der Vorlesung zwei Versuche in den Entfernungen von 40 und 80 cm, so kann man die quadratische Abnahme mit genügender Genauigkeit zeigen.

Demonstration von Sekundärstrahlung. Zu diesem Versuch dient die Anordnung, die in Fig. 2 unter dem Elektrometer eingezeichnet ist. Der Ionisationsraum hat wieder die Gestalt wie früher und steht auf einem Tisch, der zu gleicher Zeit eine etwa 5 cm dicke Bleiplatte N trägt. Ein Radiumpräparat von etwa 30 mg Radium-Element wird unter die Bleiplatte gelegt, so daß die direkte Strahlung durch die Bleiplatte von dem Ionisationsraum zu einem großen Teil abgeschirmt wird. Stellt man nun eine Metallplatte O so auf, daß sie von den Strahlen des Präparats direkt getroffen wird, so wird an ihr eine Sekundärstrahlung erzeugt, die durch die Drahtgaze in den Ionisationsraum gelangt. Man macht einen Versuch ohne und einen Versuch mit dem Schirm O.

War das Präparat von einem 1,5 mm dicken Messingfilter umgeben, so ergaben sich für die Bewegung des Blättchens die Zeiten:

Tabelle II.

ohne Sekundärstrahlen	180 Sek.
mit Kupferplatte	125 „
mit Aluminiumplatte .	143 „

War das Präparat nicht durch ein Messingfilter geschützt, so ergaben sich die Zeiten:

Tabelle III.

ohne Sekundärstrahlen	43 Sek.
mit Kupferplatte	21 „
mit Aluminiumplatte .	26 „

Im 2. Falle sind außer den γ-Strahlen auch noch β-Strahlen wirksam und vergrößern natürlich die Wirkung erheblich.

Versuch mit der Alphastrahlung von

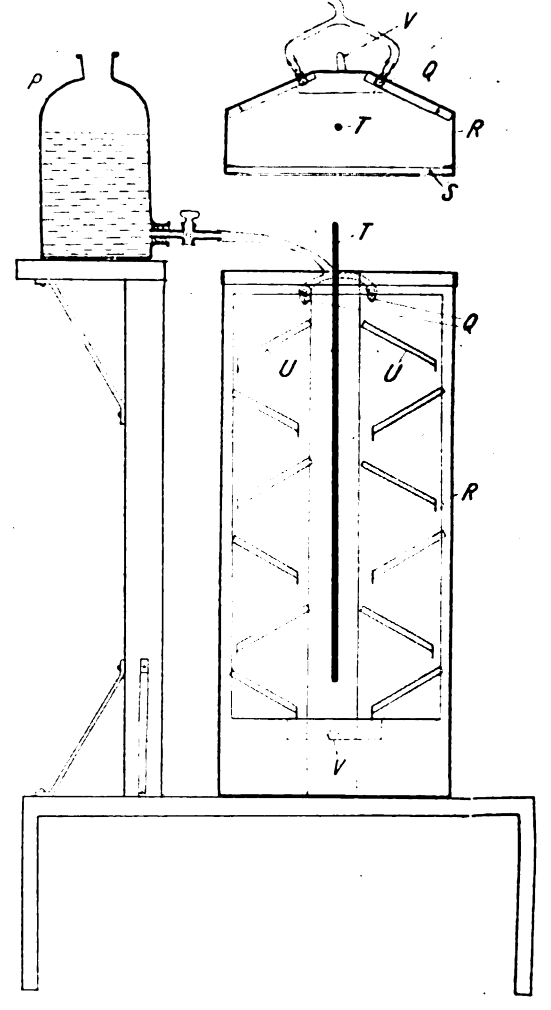


Fig. 6.

Radiumemanation. Zur Demonstration der Strahlenwirkung von Radiumemanation kann man so verfahren, daß man in bekannter Weise in einen geschlossenen Ionisationsraum Emanation einführt, und die Strahlung mit dem Elektrometer mißt. Um zu gleicher Zeit auch die Eigenschaften von radioaktivem Wasser, wie es für Emanationstherapiezwecke verwendet wird, zu zeigen, habe ich die Anordnung nach Fig. 6 getroffen. Eine Glasflasche P ist mit dem radioaktiven Wasser gefüllt. Sie besitzt einen Hahn, der durch einen Schlauch mit 2 Einlaufdüsen Q am Ionisationsgefäß R verbunden ist. Das Ionisationsgefäß ist vorn durch eine Glasscheibe S verschlossen, damit man die Anordnung im Innern genau sehen kann. Der Zerstreuungsstab T ist mit dem Elektrometer verbunden. Das Wasser tropft aus den Einlaufdüsen in ein Rinnensystem U und fließt dann schließlich durch ein Abflußrohr V nach hinten ab. Bei dem Heruntertropfen gibt das Wasser seine Emanation in den Ionisationsraum zum größten Teil ab[1]). Hat man das Elektrometer (negativ) geladen und öffnet den Hahn, so fängt nach kurzer Zeit das Elektrometerblättchen an zu wandern; seine Bewegung wird immer schneller, je mehr Emanation in den Ionisationsraum abgegeben wird. Es ist nötig, Wasser von einigen 1000 Eman im Liter zu diesem Versuch zur Verfügung zu haben. Man kann sich dieses Wasser leicht mit einer künstlichen Quelle in bekannter Weise herstellen.

Die beschriebenen Versuche geben einige Beispiele für die Verwendung der Anordnung. Sie kann zur Demonstration überall dort verwendet werden, wo ein Elektrometer als Anzeigeinstrument zur Messung von Ionisationsströmen dient.

1) Ludewig, diese Zeitschr. **22**, 298, 1921.

(Eingegangen 14. Februar 1923.)

BESPRECHUNGEN.

Herbert Freundlich, Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. 2. völlig umgearbeitete Auflage. gr. 8⁰. XV u. 1181 S. Leipzig, Akademische Verlagsges. 1922. M. 400.— (jetzt aber viel teurer).

Seit Erscheinen der ersten Auflage des Freundlichschen Werkes sind 13 Jahre verflossen, in denen die Kolloidforschung riesige Fortschritte gemacht hat, die eine vollständige Umarbeitung des Werkes erforderlich machten. Diese Neubearbeitung seiner Kapillarchemie hat nun Freundlich mit großem Fleiße und mit Gewissenhaftigkeit durchgeführt, dabei die Literatur weitgehendst berücksichtigt, so daß der Umfang des Buches gegen die erste Auflage verdoppelt erscheint.

Zu seiner Freude kann der Referent mitteilen, daß verschiedene unzweckmäßige oder irreführende Bezeichnungen der ersten Auflage[1]) beseitigt sind.

Einen wesentlichen Teil des Werkes bildet die Behandlung der Kapillarchemie. Wie Freundlich selbst S. 4 hervorhebt, ist diese Bezeichnung nicht sehr glücklich gewählt. Es handelt sich hier mehr um eine Beschreibung und theoretische Behandlung der Eigenschaften von Grenzflächen und der an denselben sich abspielenden Vorgänge, und zwar mehr in physikalischem als in chemischem Sinne. Die Oberflächenspannung sowohl reiner Stoffe wie der Mischungen und die Theorie derselben, insbesondere aber sehr eingehend die Adsorption und die kapillarelektrischen Vorgänge werden hier besprochen (Umfang über 400 Seiten).

Der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit denen an Kolloiden ergibt sich aus der Betrachtung der bei den letzten Systemen auftretenden weit entwickelten Oberfläche. Es ist zu erwarten, daß die an zusammenhängenden Grenzflächen beobachteten Eigentümlichkeiten bei den feindispersen Gebilden besonders deutlich in Erscheinung treten werden.

Zwei neue kürzere Abschnitte betreffen die Kinetik der Bildung einer neuen Phase und die Brownsche Molekularbewegung. Die Besprechung der kolloiddispersen Systeme umfaßt über 500 Seiten. Die Sole und Gele werden gesondert besprochen. Leider ist bei den kolloiden Lösungen die Einteilung in lyophobe und lyophile (in der ersten Auflage als Suspensions- und Emulsionskolloide bezeichnet) beibehalten. Diese Einteilung rührt aus einer Zeit her, in der den mit Kolloiden beschäftigten Physiko-Chemikern fast nur zwei weit voneinander verschiedene Gruppen von Hydrosolen näher bekannt waren: die kolloiden Sulfide (und Metalle) einerseits und die Eiweißkolloide andererseits. Die typischen Repräsentanten dieser Gruppen unterscheiden sich in einer größeren Anzahl von Merkmalen so weitgehend, daß eine Einteilung in zwei Klassen von kolloiden Lösungen unter gleichzeitiger Heranziehung mehrerer Merkmale (Zähigkeit, Grenzflächenaktivität, Elektrolytbeständigkeit, Gelatinierungsvermögen usw.) wohl möglich erschien. Sie ist aber, wie Referent wiederholt hervorhob[1]), undurchführbar, wenn man die Gesamtheit der Kolloide in Betracht zieht, denn ein bestimmtes Hydrosol, welches Merkmale beider Gruppen aufweist, wird der einen oder der andern Gruppe zuzuzählen sein, je nachdem man das eine oder das andere Merkmal als das wesentliche ansieht. Daraus ergibt sich schon die Notwendigkeit der von

1) Siehe meine Besprechung: Diese Zeitschr. **11**, 607, 1910.

1) Siehe z. B. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Auflage, S. 29, ferner VIII. International Congress of applied Chem. 1912, vol. 22.



Freundlich gerügten Einseitigkeit der Einteilung, d. h. die Heranziehung eines einzigen Merkmales, falls man eine Zweiteilung durchführen will. Andere Merkmale werden dann herangezogen, um Unterabteilungen zu schaffen. So muß die Naturwissenschaft verfahren, um ein großes Einteilungsganzes zweckmäßig einzuteilen. Diese Prinzipien der Systematik sind aus oben erwähnten Gründen bei vielen Kolloidforschern unbeachtet geblieben, und daraus ergibt sich die immer größer werdende Schwierigkeit einer Einteilung in lyophobe und lyophile Kolloide, sobald man mehr als die erwähnten zwei kleinen Gruppen von Kolloidsystemen in Betracht zieht, eine Schwierigkeit, die Freundlich selbst mehrfache Unbequemlichkeiten bereitet hat. In einer künftigen Auflage wird vermutlich diese Zweiteilung wegfallen.

Sie läßt sich leicht vermeiden, wenn man, was Verfasser ja neuerdings tut, die Eigenschaften der Kolloide in einem speziellen Teil an Einzelbeispielen erläutert. Der allgemeine Teil kann dann ohne Rücksicht auf die beiden künstlich geschaffenen Gruppen viel einheitlicher gestaltet werden: man kann ja bei Besprechung der allgemeinen Eigenschaften (Zähigkeit, Diffusionsvermögen, osmotischer Druck, Tyndallphänomen, elektrische Ladung, Elektrolytempfindlichkeit usw.) hervorheben, bei welchen Kolloidsystemen oder bei welchen Gruppen von solchen (reine Metallsole, Sulfide, Seifen, Dextrin, Albumin usw.) sie besonders hervortreten.

Wenn sich Referent hier gegen Verwendung der Begriffe lyophil und lyophob als Grundlage einer brauchbaren Einteilung der Kolloidsysteme wendet, so hat er andererseits gegen die sachgemäße Anwendung dieser Ausdrücke nichts einzuwenden. Durch sie wird in der Tat eine Anzahl von Eigenschaften zusammengefaßt, die bei bestimmten Typen von Kolloiden gleichzeitig auftreten und zur kurzen Charakterisierung dieser Eigenschaften sind die beiden Ausdrücke gut geeignet.

Im übrigen hat der Verfasser auch bei Besprechung der kolloiddispersen Systeme eine Riesenarbeit vollbracht und die Literatur sehr weitgehend berücksichtigt. Das Werk kann wegen seiner Vielseitigkeit, Vollständigkeit und der guten Zusammenfassung der Einzelarbeiten selbst dem Fachmann als Nachschlagewerk wärmstens empfohlen werden: ein sehr umfangreiches Register erleichtert das Auffinden der überaus zahlreichen Einzelheiten. Zsigmondy.

F. Paschen u. R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. 8⁰. IV u. 154 S. Verlag Julius Springer, Berlin. 1922. Gz. 11.—

Gegenüber den Berichten: „Report on Series in line spectra" von A. Fowler und „Treatise on the analysis of spectra" von W. M. Hicks stellt das vorliegende Werk ein kurz gefaßtes Kompendium dar. Im wesentlichen ist es eine Vervollständigung und Umarbeitung der Seriensammlung von Dunt. Die Vervollständigung bezieht sich hauptsächlich auf die seit 1911 bekannt gewordenen Gesetzmäßigkeiten, die Umarbeitung auf eine bessere Anpassung an heutige theoretische Gesichtspunkte. Den Tabellen, die auch die Serienterme aus der Dissertation von F. Frommel (Tübingen 1921) enthält, geht eine Einleitung voran, die als elementarste Grundlage für Serienforschung dienen soll.

Die Einleitung bringt in knapper Form die allgemeine Serienanordnung, die Differenzierung der Terme, sowie die Quantenbeziehungen der Spektralgesetze und gibt eine Anleitung zum Auffinden einer Serie und ihrer Gesetze. Eine reiche Zahl von Schemata erleichtert das Studium und den Überblick.

Die Tabellen enthalten: Die Serienformel des Wasserstoffs und des ionisierten Wasserstoffs, das Funken- und Bogenspektrum des Heliums, ferner die Elemente *Ne*, *A*, *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Cu*, *Ag*, *Be*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Ra*, *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Hg*, *C*, *Al*, *B*, *Sc*, *Y*, *La*, Neoytterbium, *Ga*, *In*, *Fl*, *Si*, *O*, *S*, *Se*, *Mn*. Hieran schließt sich eine Zusammenstellung der s-, mp-, md- und mf-Terme der Bogenspektra und der Differenzen $ms - (m+1)s$; $mp - (m+1)p$; $md - (m+1)d$ der Bogenspektra; ihnen folgen die Werte $109737 \cdot 1/(m+a)^2$ und der Differenzen; und schließlich die experimentell festgelegten Zeemantypen der Serienlinien.

Das Buch bringt sehr Vieles auf wenig Raum. Da es den Namen Paschen trägt, bedarf es keiner weiteren Empfehlung. H. Küstner.

A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums. (Sammlung Vieweg Heft 64.) 8⁰. VIII u. 144 S. Mit 69 Abbildungen. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1922. Gz. 5.—

Das Buch behandelt einerseits zusammenfassend die physikalischen Grundlagen der Vorgänge im Hochvakuum, andererseits systematisch die in zahlreichen Einzelarbeiten verstreuten Arbeitsmethoden. Sein Ziel ist, den Anfänger zu lehren, wie man Hochvakuumarbeiten anfaßt, und dem Fortgeschrittenen die Möglichkeit zu geben, sich für seinen Fall unter schon ausgearbeiteten Methoden das Geeignete auszuwählen.

In außerordentlich geschickter Weise wird der Autor der Aufgabe, die er sich gestellt hat, gerecht. Die Anlage des Buches ist ganz auf die Praxis eingestellt. Ein Beispiel möge das erläutern: Auf eine eingehende Schilderung wohl fast aller gebräuchlichen Systeme von Luftpumpen folgt eine tabellarische Zusammenstellung derselben, die über Anfangsdruck, erforderliche Vorpumpe, Grenzvakuum, Saugleistung, Tourenzahl, Konstruktionsmerkmal, Wirkungsweise, Verwendung, Sauggeschwindigkeit und Betriebsart Überblick gewährt. Als weiteres Beispiel mögen die Überschriften einiger Unterabschnitte herausgegriffen werden: Die Reinigung der Gefäße und des Quecksilbers. Schiffe, Hähne usw. Trockenmittel. Absorption, Adsorption und Okklusion von Gasen an festen Stoffen. Die Adsorption und deren praktische Verwertung. Die Dimensionierung der Leitung zum Rezipienten. Das Entgasen der Metalle. Das Abschmelzen der Rezipienten.

Es ist nicht möglich, den gesamten, reichen Inhalt aufzuzählen. Das Aufgeführte wird genügen, darzutun, daß bei den extremen Forderungen, welche die Hochvakuumtechnik heute an den Gelehrten wie an den Techniker stellt, das Buch bald der treue Freund und Berater jedes auf dem Gebiete des Hochvakuums Arbeitenden sein wird. H. Küstner.

A. Einstein, Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie. 8⁰. 70 S. Mit 4 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1922. M. 60.— + Teuerungszuschlägen.

Diese Ausarbeitung von vier im Mai 1921 an der Universität Princeton gehaltenen Vorträgen kann wohl als die kondensierteste Darstellung der



Relativitätstheorie und ihrer mathematischen Hilfsmittel betrachtet werden, die bisher beschrieben wurde — auf knapp 70 Seiten ist hier alles zu finden, was der Durchschnittsphysiker über diesen Gegenstand zu wissen braucht. Die erste Vorlesung bringt nach einigen kurzen aber feinen Bemerkungen philosophischer Natur eine Einleitung in die Tensorrechnung der linearen Orthogonaltransformationen, worauf dann die Gesetze der klassischen Mechanik und Elektrodynamik unter dem Gesichtspunkt ihrer Kovarianz bezüglich solcher Transformationen des dreidimensionalen Raumes betrachtet werden. Zweite Vorlesung: Spezielle Relativitätstheorie. Es wird gezeigt, wie man auf Grund des Relativitätsprinzips und des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit zu dem Schlusse kommen mußte, daß Raum und Zeit ihre selbständige Bedeutung verlieren und daß der Minkowskische „Welt"-Begriff an ihre Stelle treten muß. Forderung der Kovarianz der Naturgesetze gegenüber linearen Orthogonaltransformationen der vierdimensionalen Welt, Darstellung der elektrodynamischen Grundgleichungen in vierdimensionaler Schreibweise, Herleitung der wichtigsten physikalischen Folgerungen. Dritte Vorlesung: Allgemeine Relativitätstheorie. Erörterung der auf Mach zurückgehenden Gedankengänge, die zur Erweiterung des Relativitätsbegriffes führen mußten, Forderung der Kovarianz der Naturgesetze bezüglich beliebiger Punkttransformationen, Einleitungen in die allgemein invariantentheoretische Tensorrechnung bis zur Aufstellung des Riemannschen Krümmungstensors. In der vierten Vorlesung werden die nunmehr bereit gestellten mathematischen Hilfsmittel zur Formulierung der Gesetze der allgemeinen Relativitätstheorie verwendet: Gesetz der geodätischen Linie, Aufstellung der Feldgleichungen, Nachweis, daß die Newtonsche Theorie als erste Näherung hervorgeht. Hierauf Herleitung der astronomisch prüfbaren Konsequenzen der allgemeinen Theorie und kurze Erörterung des kosmologischen Problems und der Hypothese der endlichen geschlossenen Welt. Das Ganze ist ein Musterbeispiel dafür, wie man mit wenig Worten viel sagen kann — im Gegensatz zu manchen anderen gelehrten Schriften, wo das Umgekehrte der Fall ist.

Thirring.

F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie. 2. u. 3. Aufl. 8⁰. VIII u. 168 S. Mit 203 Textfiguren, 9 Tafeln und zahlreichen Tabellen. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1922.

Die erste Auflage des Werkes hat im In- und Auslande so freudige Aufnahme gefunden, daß sich schon nach kurzer Zeit zwei neue Auflagen als nötig erwiesen. In der vorliegenden Form ist das Buch erheblich gegen die erste Auflage erweitert und vertieft. Dies geschah durch Einfügung von Übersichtstabellen, von Abschnitten über Atombereiche und stereochemische Richtlinien der Kristallbauten, durch Schilderung lehrhafter Erscheinungen des Polymorphiums sowie durch Einstellung zahlreicher erläuternder neuer Figuren (203 gegen 100 der 1. Auflage) und von Bildnissen führender Gelehrter. So hat sich der Umfang des Werkes um $^2/_3$ seines Inhalts vermehrt

Die Methoden der Strukturanalyse mit Hilfe der Röntgenstrahlen werden klar und anschaulich vor Augen geführt. Die wechselseitigen Beziehungen, die zwischen ihren Ergebnissen und den Forschungen auf dem Gebiete der Chemie, Kristallographie und der Atomphysik bestehen, werden beleuchtet. So sind gerade die Kristalle, bei denen sich die Reihenfolge der Atom- und Molekülgruppen in symmetrischer Weise wiederholt, in erster Linie geeignet, zur Erforschung des Atom-, Ionen- und Molekülbaus beizutragen.

Nach dem Geleitwort des Verfassers ist die Neuauflage mit Liebe zum Werk durchgearbeitet. Es war unnötig, dies zu betonen. Man fühlt diese Liebe auf jeder Seite. Die Lektüre ist ein Genuß.

Möge die mustergültige Klarheit der Darstellung dazu beitragen, über den Leserkreis des Fachgelehrten hinaus die exakten Naturwissenschaften auch dem Verständnis der überwältigenden Mehrzahl der nur geisteswissenschaftlich Gebildeten näher zu bringen.

H. Küstner.

F. Rinne, Einführung in die kristallographische Formenlehre und elementare Anleitung zu kristallographisch-optischen sowie röntgenographischen Untersuchungen. 4./5. Aufl. 8⁰. XII u. 254 S. Mit 585 Abbildungen im Text u. 1 Tafel. Leipzig, Dr. Max Jänecke. 1922.

Das Werk wendet sich vor allem an die Studierenden der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie und Mineralogie, die es mit den wichtigen kristallographisch-optischen Untersuchungsmethoden bekannt machen will. Auch will es einen Überblick über die Methoden der Kristallstrukturerforschung mit Hilfe der Röntgenstrahlen geben. Das Buch will nicht allein dem Praktikanten, sondern auch dem selbständig Forschenden ein Helfer sein. Weiterhin ist es seine Aufgabe, die Vorteile des Polarisationsmikroskops dem Chemiker vertrauter zu machen. Es zerfällt in drei Teile:

1. Einführung in die kristallographische Formenlehre. Auf eine Behandlung der Symmetrieelemente, der kristallographischen Bezeichnungsweisen und Symbole sowie der kristallographischen Projektionen folgt eine eingehende Besprechung der Kristallsysteme. Anschließend werden Wachstumserscheinungen und physikalische Verhältnisse, wie Kohäsion, Wärmeleitung, Pyro- und Piezoelektrizität sowie Lösungserscheinungen besprochen.

2. Kristallographisch-optische Untersuchungen. Nach eingehender Besprechung des Mikroskops und seiner Hilfsgeräte wird sein Gebrauch und die Herstellung von Präparaten erläutert. Dann folgen die Meßmethoden für Länge, Dicke und Winkel. Nach einer kurzen Betrachtung über die Beziehungen zwischen gestaltlicher und optischer Symmetrie der Kristalle werden sehr ausführlich behandelt: Die Methoden der optischen Untersuchung von Kristallen, die Untersuchungen im parallelen und im konvergenten polarisierten Licht. Ein Anhang von Übungsaufgaben beschließt den 2. Teil.

3. Grundlagen der Kristallröntgenogrammetrie. Hier werden die drei Hauptverfahren, das von Laue, das von Bragg und das von Debye und Scherrer theoretisch und praktisch besprochen; die verschiedenen Projektionsverfahren und Auswertungsmethoden zur Erschließung der Kristallstruktur aus der photographischen Aufnahme finden eingehende Würdigung.

Der überaus klare Stil und die reiche Ausstattung mit Figuren und Abbildungen werden dazu beitragen, dem Buche weiteste Verbreitung zu verschaffen. Hierzu wird bei der Verarmung unserer Zeit auch behilflich sein, daß es möglich ist, jeden der drei Teile einzeln zu beziehen.

H. Küstner.

H. Bauer, Mathematische Einführung in die Gravitationstheorie Einsteins nebst einer exakten Darstellung ihrer wichtigsten Ergebnisse. gr. 8⁰. VIII u. 97 S. Mit 17 Abbildungen. Leipzig u. Wien, Franz Deuticke. 1922. Brosch. M. 40.— (im Februar 1922).

Viele werden dem Verf. dankbar sein, daß er Dinge, die in der üblichen Literatur über Relativitätstheorie meist abstrakt im 4- oder gar n-dimensionalen Raume entwickelt werden, zunächst einmal möglichst anschaulich im zweidimensionalen Raume darstellt. Vor allem wird die „Parallelverschiebung" eines Vektors zunächst auf krummen Flächen genau analysiert, wobei die Bemerkung interessant, und wenigstens dem Ref. neu, ist, daß die Parallelverschiebung längs eines Breitenkreises einer Kugel genau der Drehung der Schwingungsebene beim Foucaultschen Pendel entspricht. Manchem willkommen wird auch die genauere Durchrechnung der Bewegung eines Massenpunkts im Gravitationsfelde eines anderen sein, sowie der Krümmung der Lichtstrahlen durch ein solches Feld. Stets sind diese Probleme auch zahlenmäßig durchgeführt (Perihelbewegung und Strahlenablenkung durch die Sonne). Bei der Behandlung der Radialbewegung im Schwerefelde eines Massenpunktes stellt sich heraus, daß sogar die Richtung der Kraft (in gewöhnlichem Sinne), das Vorzeichen der Beschleunigung, noch von der Energie des bewegten Punktes, also seiner Geschwindigkeit, abhängt. (Nicht deutlich genug zum Ausdruck kommt hier allerdings, daß r nicht den Abstand vom Gravitationszentrum (im gewöhnlichen Sinne) bedeutet; so entsprechen dem Intervall für r von α bis 2α Abstände zwischen 0 und $2{,}2956\,\alpha$).

In diesen mathematischen Einzelausführungen zur Theorie liegt unstreitig ein gewisser Wert des Schriftchens. Weniger glücklich sind die allgemeinen, prinzipiellen Ausführungen. Da befremdet doch zunächst bei einer „mathematischen Einführung", daß in der ganzen Schrift das Wort „invariant" gar nicht vorkommt. Damit hängt es zusammen, daß die „Tensoren", von denen zwar die Rede ist, nirgends definiert werden. Aber auch direkte Mißverständnisse sind untergelaufen, z. B. wenn r und φ (in leicht verständlicher Bedeutung) als „geodätische Koordinaten" auf einem Kreiszylinder bezeichnet werden. Schwerer aber wiegt der Irrtum, daß es nicht von dem Krümmungstensor (4. Stufe) abhängen soll, ob eine Mannigfaltigkeit eben oder gekrümmt ist, sondern von dem daraus durch Verjüngung entstehenden „Krümmungstensor 2. Stufe". Wenn dann weiter behauptet wird, daß das Verschwinden dieses Tensors das Fehlen gravitierender Massen „von endlicher Ausdehnung" in der Welt anzeige und höchstens mit dem Auftreten isolierter Massenpunkte vereinbar sei, so heißt das im Sinne Einsteins genau dasselbe wie der Satz: die Gleichung $\Delta V = 0$ spiele höchstens bei Potentialen isolierter Massenpunkte eine Rolle. Es wird eben völlig übersehen, daß es auf die Gebiete ankommt, in denen der Laplacesche Operator oder die Tensorkomponenten verschwinden. So bringt die Schrift wohl manche dankenswerte Ergänzung zu anderen Darstellungen, kann aber als selbständiger Führer in die Gedankenwelt Einsteins kaum empfohlen werden. E. R. Neumann.

C. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. III. Band, 1. Abteilung: Die Lehre von der Wärme. Herausgegeben von G. Schmidt. 8⁰. 28 Bogen. Mit 105 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1922. Grundzahl geh. M. 15.—, geb. M. 17.50 mal Schlüsselzahl.

Die großen Vorzüge dieses Lehrbuches haben wir bei der Besprechung des I. und II. Bandes in dieser Zeitschrift genügend gewürdigt. Der vorliegende 1. Teil des III. Bandes ist ebenfalls seinen Vorgängern durchaus ebenbürtig. Im Vergleich zur ersten Auflage ist dieser Band überaus stark umgeändert; und das ist zu seinem Vorteil geschehen, da so alle neueren Gedanken von Born, Debye, Einstein, Nernst, Kármán usw. mit verarbeitet sind. — Die äußere Einteilung ist folgende: In der Einleitung (1) finden sich die Begriffe: Wärmeenergie, Temperaturkoeffizient. Die Thermometrie (2) ist sehr übersichtlich, sehr reichhaltig und streng wissenschaftlich abgehandelt worden. Die Abhängigkeit der Dimensionen und des Druckes der Körper von der Temperatur ist im 3. Kapitel besprochen. Hier finden wir alle wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten fester Körper, der Kristalle, des Quecksilbers und anderer Flüssigkeiten, ebenso der Gase nebst Messungsresultaten. In 4. Kapitel, Wärmekapazität, werden zunächst alle wichtigen Methoden der Messung von Wärmekapazitäten erläutert. Sodann wird, ausgehend von der für zweiatomige Gase zu Recht befundenen Theorie von Clausius-Boltzmann, die Lehre von den Freiheitsgraden angeschnitten, der dann die neueren Arbeiten von Einstein, Debye, Madelung, Born u. a. zur Erläuterung der Wärmekapazität folgen. Zum Schluß dieses Abschnittes finden sich die kritisch beleuchteten Messungsergebnisse. Kapitel 5 ist „der Übergang verschiedener Formen von Energie in Wärmeenergie" überschrieben. Es enthält die Wärmequellen, die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse thermo-chemischer Untersuchungen. Im 6. Kapitel, der Erkaltung der Körper, findet sich das bekannte Newtonsche Erkaltungsgesetz, die Regel von Dulong und Petit, die Formeln von Stefan, Lorenz u. a. nebst Zahlenwerten für die Erkaltungsgeschwindigkeit. Das Schlußkapitel (7) behandelt die Wärmeleitung sowohl theoretisch wie praktisch. Am Ende jedes Kapitels findet sich wieder eine reiche Angabe von einschlägiger Literatur. Auch diesen Band des trefflichen Lehrbuches von Chwolson können wir wärmstens jedem Physiker empfehlen. Karl Bergwitz.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a.o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Karl Fredenhagen zum ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Greifswald.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 7. 1. April 1923. 24. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 9 am 10. April 1923.

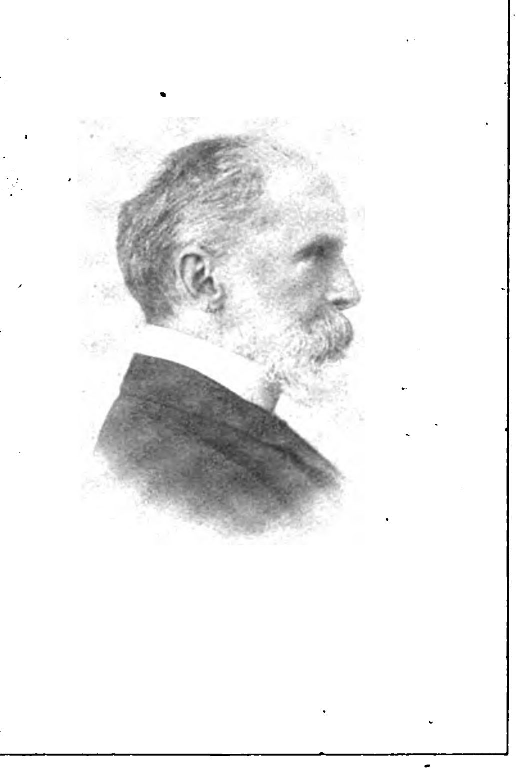
INHALT:

Nachruf für Ernst Hagen,

gehalten am 9. März 1923 in der Sitzung der D. Physikalischen Gesellschaft zu Berlin

von E. Gumlich.

Am 15. Januar starb im Alter von fast 72 Jahren nach schwerem Leiden der frühere Direktor bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Herr Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Ernst Hagen auf seinem Besitztum in Solln bei München. Die Tatsache, daß der Verstorbene unserer Gesellschaft mehr als ein Menschenalter hindurch als eifriges Mitglied und während der Jahre 1902 bis 1913 auch als Vorstandsmitglied angehört hatte, rechtfertigt wohl den Wunsch seiner Freunde, ihm auch von dieser Stelle aus ein Wort treuen Gedenkens nachzurufen und sein Lebensbild, das Bild unermüdlichen und erfolgreichen Schaffens, an uns vorüberziehen zu lassen.



Ernst Hagen wurde am 31. Januar 1851 als erstes Kind des nachmaligen Berliner Stadtrates Adolf Hagen in Königsberg i. Pr. geboren. Seine Mutter, die jüngste Tochter des berühmten Königsberger Astronomen Friedr. Wilh. Bessel, nach welchem die Familie auch den Namen Bessel-Hagen führen durfte, starb schon im Jahre 1856 nach der Geburt des dritten Kindes, des noch jetzt lebenden bekannten Chirurgen Geheimrat Bessel-Hagen, doch fanden die verwaisten Kinder in der zweiten Gattin des Vaters Anna Claussen aus Bremen eine treusorgende zweite Mutter, welche die Stiefkinder mit der gleichen Liebe umfaßte, wie die eigenen, und in allen ein dauerndes Gefühl engster Zusammengehörigkeit erweckte, während andererseits auch die Kinder der seltenen Frau bis zu ihrem im Jahre 1905 erfolgten Tode die höchste Verehrung entgegenbrachten; der warme und vornehme Geist der Kinderstube

hat unseren Freund auf seinem ganzen Lebenswege treu begleitet.

Nach der Versetzung des Vaters nach Berlin besuchte Hagen das Luisenstädtische Gymnasium, studierte dann von 1871 ab zwei Semester an der Universität bei Dove, Quincke, Rammelsberg usw. und in Heidelberg vornehmlich bei Bunsen, Kirchhoff und Königsberger weitere fünf Semester Chemie, Physik und Mathematik, war nebenbei von 1873 bis 1875 als Assistent von Bunsen tätig und bestand dort auch im Herbst 1875 das Doktorexamen summa cum laude. Für die nächsten zwei Jahre siedelte er als Assistent von Prof. Toepler an das Dresdener Polytechnikum über, doch zog es ihn von dort wieder nach Berlin, wo er als Assistent von Helmholtz sechs Jahre lang am Physikalischen Institut wirkte, sein Wissen vertiefte und die engen Beziehungen zu seinem großen Meister knüpfte, die für seine weitere Laufbahn bestimmend werden sollten; von seinen damaligen Laboranten wird noch jetzt der rege Eifer, mit dem er sich der ihm anvertrauten Studenten annahm, und seine hervorragende Geschicklichkeit im Experimentieren rühmend hervorgehoben. — Im Jahre 1883 habilitierte sich Hagen auf Grund der Abhandlung „Über die Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und deren Legierung im festen und im geschmolzenen Zustande" an der Berliner Universität, unterbrach aber seine damit aufgenommene Lehrtätigkeit schon im Jahre 1884, um im Auftrage des Berliner Magistrats eine Reise durch Nordamerika zum Studium der dortigen elektrischen Beleuchtungsanlagen zu unternehmen, deren Ergebnis er in dem von Fachkreisen außerordentlich günstig aufgenommenen Buche: „Über die elektrische Beleuchtung" niederlegte. — Im inneren Zusammenhang mit dieser erfolgreichen Studienreise steht wohl seine im Herbst 1884 erfolgte Berufung als außerordentlicher Professor für angewandte Physik und Vorstand des zu gründenden elektrotechnischen Laboratoriums an das Polytechnikum von Dresden, der er gerne folgte; gab sie ihm doch Gelegenheit, seine bisher auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen zum Bau und zur Einrichtung des Laboratoriums nutzbringend zu verwerten. — Als besondere Auszeichnung ist seine im Jahre 1887 auf spezielle Empfehlung von Helmholtz und von Bunsen erfolgte Ernennung zum Admiralitätsrat und Physiker der Kaiserlichen Marine in Kiel zu betrachten, die ihn vor die Beantwortung aller physikalischen, elektrotechnischen, chemischen und sprengtechnischen Fragen stellte, welche an die Marine überhaupt herantraten. Nebenbei habilitierte er sich als Privatdozent an der Kieler Universität, wo er bald eine außerordentliche Professur erhielt, und wurde in zahlreichen Fällen von staatlichen und städtischen Behörden zu Gutachten aller Art hauptsächlich auf beleuchtungstechnischem Gebiet herangezogen, wie beispielsweise bei der Anlage der elektrischen Beleuchtung in Berlin und Dresden, der Beleuchtung des Nord-Ostsee-Kanals, verschiedener Leuchtfeuer usw.

Trotzdem ihn die Lösung der mit seiner amtlichen Stellung in Kiel verbundenen Aufgaben, die ihn hauptsächlich auf das gefahrvolle Gebiet der Sprengtechnik verwiesen, in hohem Grade interessierte, und trotzdem auch das gesellschaftliche Leben in den dortigen Professoren- und Offizierskreisen, die Gelegenheit zu Jagd- und Segelsport viel Annehmlichkeiten bot, zog es ihn doch wieder in die Nähe seines verehrten Lehrers und väterlichen Freundes v. Helmholtz, der im Jahre 1887 das Präsidium der neugegründeten Physikalisch-Technischen Reichsanstalt übernommen hatte. Am 1. August 1893 wurde er zum Direktor bei der Reichsanstalt berufen, im Jahre 1894 erfolgte die Ernennung zum Mitglied des Kuratoriums der Reichsanstalt und zum Mitglied der Kaiserlichen Normaleichungskommission, im Jahre 1895 zum außerordentlichen Mitglied

des Patentamts, dem er in dieser Stellung bis zum Jahre 1908 angehörte. Das Jahr 1896 brachte ihm das größte Glück seines Lebens, seine Vermählung mit der Tochter des bekannten Direktors des Kgl. Meteorologischen Instituts zu Berlin, Prof. Dr. v. Bezold, die er im Hause v. Helmholtz' kennen und lieben gelernt hatte. Er hätte wohl keine glücklichere Wahl treffen können, denn die Anlagen und Charaktere der beiden Gatten ergänzten sich in einer geradezu vorbildlichen Weise. Die junge Frau, deren Herz für alle schönen Künste glühte und die selbst als Malerin Vorzügliches leistete, brachte in das stille Heim des ernsten Gelehrten einen verklärenden Schimmer, dessen Zauber sich dieser in seinen wenigen Freistunden gern hingab. Allen, die in dem gastlichen Hause aus- und eingehen durften, werden die von künstlerischem Geiste getragenen und besonders durch musikalische Darbietungen verschönten Abende in der grünumrankten Villa in der Werner-Siemens-Straße unvergeßlich sein. Das Glück des jungen Paares wurde noch erhöht durch die Geburt zweier Söhne im Jahre 1898 und 1901, von denen der ältere Marineoffizier wurde, während der jüngere in die Fußstapfen seines Vaters trat und das Studium der Physik zum Beruf erwählte. — Im Jahre 1904 wurde Hagen die Vertretung der Reichsanstalt im Vorstandsrat des Deutschen Museums in München übertragen, in dem er das Amt eines Schriftführers 9 Jahre lang bekleidete. Es mag wohl sein, daß die hieraus entstehenden Beziehungen zu München und seinen Bewohnern dem Norddeutschen die süddeutsche Heimat seiner Gemahlin auch innerlich näher brachte, so daß er im Jahre 1918, als die durch die schweren Kriegszeiten erschöpften Kräfte zu versagen drohten, den Entschluß faßte, den Rest seines Lebens in Münchens Nähe zu verbringen, wo er in dem Vororte Solln eine Villa mit großem Garten erwarb, dessen Pflege er sich mit ebensoviel Eifer wie Erfolg widmete. Leider war ihm die Freude an seinem immer schöner aufblühenden Besitztum nur eine kurze Zeitlang vergönnt; im Jahre 1922 befiel ihn eine Kniegelenkentzündung, die sich trotz sorgsamster Pflege immer mehr verschlimmerte und schließlich am 15. Januar dieses Jahres zum Tode führte, dessen unerwartet schneller Eintritt ihm die Qualen einer bevorstehenden Blutvergiftung ersparte. Auf dem Friedhof seiner neuen Heimat wurde er unter zahlreicher Beteiligung an einem klaren Wintertage beigesetzt.

Wollen wir dem Lebenswerk des Verstorbenen gerecht werden, so müssen wir zunächst noch einen kurzen Blick auf seine Tätigkeit in der Reichsanstalt werfen. Während die dem Präsidenten v. Helmholtz und seinen Nachfolgern direkt unterstellte erste Abteilung im wesentlichen rein wissenschaftliche Zwecke verfolgte, hatte die zweite, Hagens Leitung anvertraute Abteilung die Aufgabe, die für die Förderung der Technik besonders wichtigen Probleme zu bearbeiten. Eine derartige Aufgabe drängte naturgemäß mächtig zur Entfaltung. Die der Abteilung ursprünglich zugewiesenen Räume in der Technischen Hochschule zu Charlottenburg erwiesen sich bald als unzureichend, und die Einrichtung der neuen großen Gebäude nahm die volle Kraft und die reiche Erfahrung des auf den verschiedenen Gebieten der Technik wohl bewanderten Direktors in Anspruch. Später trat dazu noch die Ausgestaltung des neuen Gebäudes für Starkstromtechnik, für dessen vorbildliche Einrichtung er Hand in Hand mit seinem Stabe von Gelehrten und Technikern eifrig Sorge trug. Aber auch die innere Entwicklung mußte dem äußeren Rahmen folgen. Die wachsende Zahl der verschiedensten Aufgaben, die der Reichsanstalt von seiten der Technik gestellt wurden, erforderten immer neue Unterteilungen vorhandener Laboratorien und Heranziehung von immer neuen Hilfskräften, so daß sich

die Zahl von 43 Beamten, mit denen Hagen seine Tätigkeit im Jahre 1893 begann, im Jahre 1914 bereits verdreifacht hatte. Dies ließ schließlich eine Neuorganisation der Anstalt als unumgänglich notwendig erscheinen, die auch Hagen während der letzten Jahre seiner Tätigkeit, der besonders schwierigen Kriegsjahre, erheblich entlastete; aber auch bis dahin war es seinem vorbildlichen Fleiß und Ordnungssinn gelungen, die schwierigsten Phasen der Entwicklung ohne Störung zu überwinden und den großen und vielseitigen Betrieb reibungslos in Ordnung zu halten.

Daß unter diesen Umständen für eine umfangreiche wissenschaftliche Betätigung, die Hagen eigentlich doch immer als Ideal vorschwebte, nicht allzuviel Raum bleiben konnte, bedarf keines besonderen Nachweises, und doch hatte er auch auf diesem Gebiet Erfolge zu verzeichnen, die nicht mit Stillschweigen übergangen werden dürfen und die dafür sorgen, daß sein Name in der Geschichte unserer Wissenschaft unvergessen bleiben wird. Es sind hierbei zwei Perioden zu unterscheiden: aus der ersten, welche die Jahre 1881 bis 1884 seiner Tätigkeit in Berlin umfaßt, stammt eine Arbeit über die Toeplersche Quecksilberluftpumpe, welche die Leistungsfähigkeit dieses Apparates ganz erheblich verbesserte, weiter Messungen der Spannung des Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen, durch welche er die Unrichtigkeit der Regnaultschen Zahlen, die bis dahin infolge der Autorität des französischen Gelehrten als unantastbar gegolten hatten, nachwies. Hieran schlossen sich Mitteilungen über die Konstruktion eines Apparates zum Nachweis des Mariotteschen Gesetzes für Dämpfe und Gase, und weiterhin seine in der bereits erwähnten Habilitationsschrift zusammengefaßten Untersuchungen über die Wärmeausdehnung von Natrium und von Kalium und von deren Legierung, die bei der bekannten Natur dieser Metalle, welche alle Messungen unter Petroleum auszuführen nötigte, die Überwindung erheblicher technischer Schwierigkeiten erforderten. Den Beschluß dieser Periode bildete das schon erwähnte, als Niederschlag seiner Amerikareise entstandene Buch über die elektrische Beleuchtung, das auch für die Ausgestaltung unserer Berliner öffentlichen Beleuchtungsanlagen von maßgebender Bedeutung gewesen zu sein scheint. Während seiner Dresdener Zeit und während der ersten Jahre seiner Tätigkeit bei der Reichsanstalt ließen wohl die amtlichen Anforderungen eine Betätigung auf rein wissenschaftlichem Gebiet nicht zu, während eine Veröffentlichung der zahlreichen und, wie er selbst andeutete, vielfach recht ergebnisreichen Untersuchungen im Marinelaboratorium in Kiel infolge ihres sekreten Charakters außer Betracht bleiben mußte. — Die zweite erfolgreiche Epoche seiner wissenschaftlichen Betätigung datiert, wie er sich selbst scherzend ausdrückt, von der Gründung der „Firma Hagen und Rubens" am 13. Oktober 1897; die Firma stand bis zum Jahre 1908 in Blüte und hat, wie wir alle wissen, reichen wissenschaftlichen Gewinn abgeworfen. Das den beiden Gelehrten vorschwebende Ziel der gemeinschaftlichen Arbeit war wohl von vornherein die experimentelle Prüfung der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie, aber der zu erglimmende Gipfel war hoch und steil und es mußten vorher noch zahlreiche, zum Teil auch schon recht schwierige Anhöhen genommen werden, ehe das ersehnte Ziel erreicht werden konnte. Schon diese Vorarbeiten sind so glänzend durchgeführt, daß sie auch ohne Rücksicht auf den Endzweck hohe Bewunderung verdienen. Zunächst wurde das Reflexionsvermögen einer Reihe von Metallen und Metallegierungen mit dem Spektralphotometer im sichtbaren Gebiet genau studiert und dies Gebiet dann mit Hilfe der genialen Rubensschen Reststrahlenmethode so erweitert, daß die Messungen, bei denen nun an Stelle des Photometers die

mit dem empfindlichen Panzergalvanometer verbundene Thermosäule trat, das gewaltige Gebiet von den Wellenlängen 250 $\mu\mu$ bis 2500 $\mu\mu$ umfaßten. Auch die Absorption der Strahlen in dünnen Metallschichten und das Emissionsvermögen der Metalle für große Wellenlängen konnten mit solcher Sicherheit bestimmt werden, daß die ursprüngliche Vermutung der beiden Forscher sich allmählich zur Gewißheit verdichtete: „Der Grund dafür, daß die optischen Eigenschaften der Metalle mit der elektromagnetischen Lichttheorie bisher nicht in Einklang gebracht werden konnten, liegt nur in der Tatsache, daß im Gebiet kürzerer Wellenlängen die molekularen Mitschwingungen der Metalle einen überwiegenden Einfluß auf die optischen Parameter (Brechungsindex, Extinktionskoeffizient, Reflexionsvermögen usw.) ausüben, und der Widerspruch muß sich restlos lösen, wenn man nur zu hinreichend großen Wellenlängen übergeht". Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie d. h. die Beziehung zwischen Reflexionsvermögen und elektrischer Leitfähigkeit der Metalle wurde immer einwandfreier, namentlich als auch noch die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften in Beziehung zueinander gebracht werden konnte, so daß es schließlich möglich wurde, das elektrische Leitvermögen der Metalle sogar absolut nur aus Strahlungsmessungen zu bestimmen.

Die Ergebnisse dieser mühevollen und erfolgreichen Untersuchungen haben die beiden Forscher nicht nur in den Akademieberichten und den Annalen niedergelegt, sondern auch unserer Gesellschaft, mit der sie beide so lange und eng verbunden waren, in lichtvollen Vorträgen übermittelt, die allen, welche sie hören durften, unvergeßlich sein werden. Die beiden Freunde, die sich für lange Jahre zu gemeinschaftlichem Forschen verbunden hatten, sind sich nun auch im Tode rasch gefolgt. Ich bin überzeugt, unsere Gesellschaft wird auch dem zuletzt Heimgegangenen, unserm Freunde Ernst Hagen, ein dauerndes warmes Andenken bewahren.

(Eingegangen 13. März 1923.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Thermokraft des mit Wasserstoff beladenen Palladiums gegen reines Palladium.

Von Fritz Heimburg.

(Gießener Dissertation.)

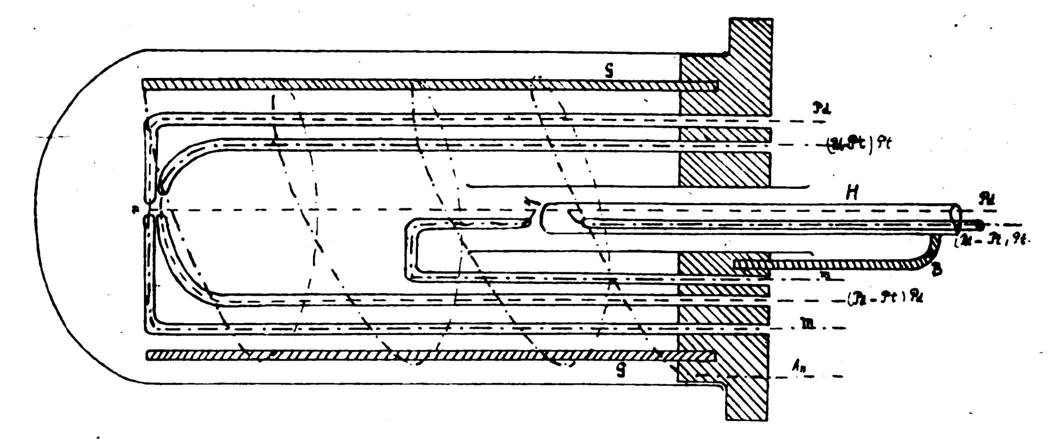
Es ist die Tatsache, daß reines und mit Wasserstoff beladenes Palladium, die zu einem Thermoelement zusammengeschlossen sind, zu einer Thermokraft Anlaß geben, von Knott[1]) entdeckt und von ihm untersucht worden. Er fand, daß in einem solchen Element der Thermostrom vom unbeladenen zum beladenen Palladium durch die heiße Lötstelle fließt. Die Thermokraft betrug bei einer Beladung von 691,8 Volumteilen (d. h. Vielfachen des Drahtvolumens) 1,83 Millivolt für 100°. Meine Aufgabe war es, dieses Resultat nachzuprüfen und sodann das Verhalten der Thermokraft für die einzelnen Stadien der Beladung zu untersuchen. Zur Beladung diente die elektrolytische Methode, die darin besteht, daß der Draht als Kathode in ein Voltameter gesetzt und Wasserstoff an ihm entwickelt wird. Zur Messung des Gehalts an aufgenommenem Wasserstoff wurde die von F. Fischer[1]) angegebene Methode benutzt und nach seiner gefundenen Formel:

$$\frac{W}{W_0} = a + bv,$$

wo $\frac{W}{W_0}$ das Widerstandsverhältnis, v die aufgenommene Wasserstoffmenge in Volumteilen

1) G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. **33**, 171, 1888.

1) F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.



des Drahtes und a und b zwei Konstanten sind, die die folgenden Werte haben:

$$a = 1{,}0292$$
$$b = 0{,}000668\,,$$

der aufgenommene Wasserstoff:

$$v = \frac{\frac{W}{W_0} - a}{b}$$

bestimmt.

Aus einem später ersichtlichen Grunde mußten diese Konstanten korrigiert werden. Sie nehmen jetzt die Werte an:

$$a = 1{,}0267$$
$$b = 0{,}000752.$$

Die Apparatur war folgendermaßen angeordnet (s. Figur).

In einem Glasgefäß von etwa 25 cm Länge und 7 cm Durchmesser, das durch einen Holzstopfen verschlossen war, befand sich zunächst der zu beladende Palladiumdraht *Pd*. Er war genau durch die Mitte des Stopfens geführt. Am unteren Ende war er zweimal rechtwinklig gebogen und führte dann wieder durch den Stopfen nach außen. Von den Stellen a und b an war er in Glasröhren eingeschlossen. Um ihn herum standen vier Glasstäbe G, auf die eine Platinspirale *An* als Anode gewickelt war. Bei a und b waren Platindrähte m angeschweißt, mit deren Hilfe der jeweilige Widerstand des beladenen Palladiumdrahtes dadurch bestimmt werden konnte, daß er mit einem Normalwiderstand von 0,1 Ohm verglichen wurde. Diese Drähte waren ebenfalls in Glas eingeschlossen, damit sie nicht bei der Beladung als Kathode mitwirken und so eine ungleichmäßige Beladung des Drahtes herbeiführen konnten.

Um die Temperaturdifferenz zwischen a und b messen zu können, war ein Palladium-Platinelement *Pd-Pt* eingeführt, das vorher besonders geeicht worden war. Die kalte Lötstelle befand sich bei a, die heiße bei b. Hier war der Platindraht direkt mit dem zu beladenden Palladiumdraht verschweißt, wodurch für das Palladium-Platinelement ein Draht erspart wurde. Damit sich diese Lötstelle nicht mit Wasserstoff beladen konnte, war die von oben kommende Glasröhre noch gerade über die Lötstelle gezogen und dann zugeschmolzen.

Zur Erwärmung der oberen Lötstelle diente ein Heizofen, der so konstruiert war, daß er während der Beladung über die Stelle b hinaus hochgezogen werden konnte.

Der Draht wurde mit einer Stromstärke von 0,001 Ampères beladen.

Zur Messung der Thermokraft zwischen beladenem und unbeladenem Palladium diente die Kompensationsmethode.

Die Versuche wurden mit einem 0,4 mm und einem 0,5 mm starken Draht ausgeführt. In beiden Fällen wurde als Resultat gefunden, daß in einem Element aus beladenem und unbeladenem Palladium der Strom vom unbeladenen zum beladenen Palladium durch die heiße Lötstelle fließt. Innerhalb einer Temperaturdifferenz von 70° steigt die Thermokraft für die jeweilige Beladung proportional mit der Temperatur an. Als Beispiel diene folgende Tabelle:

Tabelle I.

$\frac{W}{W_0} = 1{,}388$	$v = 478{,}6$
Spannung zw. bel. u. unbel. *Pd* in 10^{-6} Volt	$t - t_0$
91	7,7°
175	13,7°
279	21,2°
339	25,7°
455	34,4°
559	41,5°
692	51,5°

Die für die beiden Drähte von 0,4 und



0,5 mm Dicke gefundenen Werte stimmen fast vollkommen überein. Die für den Draht von 0,5 mm Dicke gefundenen Werte gibt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle II.

	Widerstands-verhältnis	Beladung	Thermokraft für $t - t_0 = 100^0$ in 10^{-6} Volt
Beladung	1,0808	71,9	192
	1,1074	107.3	331
	1,167	186,5	493
	1,274	328,8	857
	1,3905	483,7	1279
	1,5327	672,6	1550
	1,5579	706,4	1590
	1,6443	821,2	1670
	1,700	900	1700
Entladung	1,646	824	1470
	1,627	798,2	1450
	1,390	491,1	1026
	1,185	214	445
	1,0801	71	146

Trägt man diese Werte der Beladung als Abszissen, die zugehörigen Spannungen als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, daß die Thermokraft bis zu etwa 600 Volumteilen proportional mit der Beladung ansteigt, um dann langsam in eine Parallele zur Abszissenachse überzugehen.

Bei dem 0,4 mm starken Draht brachen gegen Ende der Beladung die Einschmelzstellen bei *a* und *b* (siehe Figur) entzwei, was nur dadurch erklärlich ist, daß Wasserstoff vom beladenen zum unbeladenen Teil hinein diffundiert, wodurch der Draht dicker wird und die Gläser sprengt. Es wurden daher später hier Gummistöpsel in die Glasröhren gesteckt, diese mit einer feinen Nadel durchbohrt und der Palladiumdraht hindurchgezogen. Es konnte festgestellt werden, daß etwa 100 Volumteile auf diese Weise durch den Draht diffundierten. Es mußte daher die schon erwähnte Korrektion der Konstanten der Fischerschen Formel vorgenommen werden. Durch die Diffusion ist wohl auch erklärlich, warum Beladungs- und Entladungskurve nicht zusammenfallen.

(Eingegangen 12. März 1923.)

Das Volumen von Quecksilber-Menisken.

Von J. Palacios.

Eine der Ursachen, welche den Genauigkeitsgrad der Messungen beschränken, die man gegenwärtig mit Gasthermometern ausführt, ist die ungenaue Kenntnis des Volumens des Quecksilbermeniskus in dem schädlichen Raum. Bisher hat man hierfür die Resultate von Scheel und Heuse[1]) benutzt, jedoch sind nach unsrer Ansicht neue Bestimmungen hierfür notwendig.

Bei den Messungen dieser Physiker wurden nämlich die Volumina als Funktion des Rohrdurchmessers und der Höhe des Meniskus bestimmt unter der Annahme, daß die Oberflächenspannung konstant bleibt, d. h. daß diese Größe keinen Einfluß auf das Volumen des Meniskus habe. Die von Verschaffelt angestellten, sowie die in der vorliegenden Arbeit mitzuteilenden Messungen jedoch zeigen, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers sich beträchtlich verändert, wenn diese Flüssigkeit sich in Berührung mit Luft befindet; so erhielt Verschaffelt für einen frischen Tropfen den Wert $\sigma = 454$ dyn/cm, während nach sehr langer Zeit die Oberflächenspannung den Wert $\sigma = 379$ besaß. Man ist also, um das Volumen der Quecksilbermenisken als durch Rohrradius und die Höhe des Meniskus bestimmt ansehen zu können, genötigt zu zeigen, daß es innerhalb der verlangten Genauigkeitsgrenzen von der Oberflächenspannung unabhängig ist.

Andererseits beziehen sich die Messungen von Scheel und Heuse stets auf Quecksilbermenisken von mehr als 1,6 mm Höhe und die Erfahrung hat uns gezeigt, daß in Glasröhren von etwa 15 mm Durchmesser, wie sie meistens bei thermometrischen Messungen benutzt werden, die Höhe des Meniskus fast immer kleiner ist, so daß man die Resultate von Scheel und Heuse extrapolieren muß, was eine Unsicherheit in der Ermittlung der in Rede stehenden Volumina bedingt.

Aus diesen Gründen haben wir eine Reihe von Messungen ausgeführt, um die zu verschiedenen Durchmessern und Höhen gehörigen Volumina von Quecksilbermenisken zu bestimmen und auch einen eventuellen Einfluß der Oberflächenspannung des Quecksilbers auf die Resultate zu eliminieren.

Die Methode und die Apparatur.

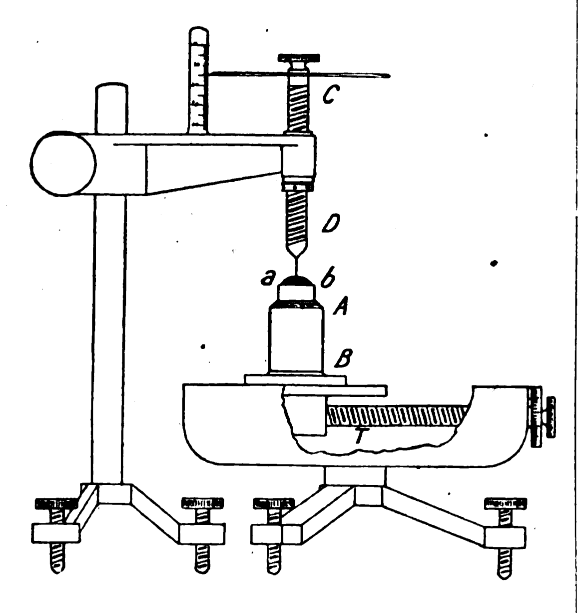
Die benutzte Apparatur besteht aus einem Stahlzylinder (s. Fig. 1), in dessen obersten Teil man eine Reihe von Ringen einlegen kann, die ebenfalls aus Stahl bestehen und deren Durchmesser bzw. 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 und 2 cm betragen. Der Zylinder ist auf einen Schlitten montiert, der mittels einer horizontalen Mikrometerschraube bewegt werden kann, die gestattet, die Verschiebung des Zylinders mit einer Genauigkeit von 0,001 mm zu messen. Oberhalb des Zylinders und unabhängig von dem übrigen

---

1) Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. 33, 291, 1910.



Teil des Apparates befindet sich ein Krümmungsmesser, der ein halbes Tausendstel eines Millimeters abzulesen gestattet und dessen Ende mit einer sehr feinen Stahlspitze versehen ist, welche durch Drehung[1]) genau justiert ist.



Mit diesem Krümmungsmesser kann man die Höhen messen, welche verschiedenen Punkten eines Meridianschnittes des Meniskus, d. h. bekannten Abszissen entsprechen. Hierzu genügt es, den Krümmungsmesser zu drehen, bis dessen Spitze ihr Spiegelbild im Quecksilber berührt, was man mit einer Lupe feststellt.

Die Gestelle für die Mikrometerschraube und den Krümmungsmesser sind mit Nivellierschrauben versehen. Man beleuchtet den Meniskus mit einer in einem Abstand von 5 cm dahinter aufgestellten kleinen elektrischen Lampe. Ganz nahe bei dem Meniskus bringt man einen Spalt von 1 mm Breite an, der mit durchsichtigem Papier bedeckt ist.

Nachdem der Apparat nivelliert war, goß man Quecksilber ein und maß mit dem Krümmungsmesser die Ordinaten einer gewissen Anzahl von Punkten des Meridianschnittes, während die zugehörigen Abszissen mit der Mikrometerschraube gemessen wurden.

Zur Orientierung und wegen des Interesses, welches die Kenntnis der in Rede stehenden Meridiankurven haben kann, geben wir in der folgenden Tabelle folgende Größen an: die erste Kolonne enthält die Abszissen und die weiteren Kolonnen enthalten die Ordinaten, welche den untersuchten Menisken entsprechen; da für ein und denselben Meniskus mehrere Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, tragen die entsprechenden Kolonnen die Bezeichnungen *a*, *b*, c ....

1) Anm. des Übersetzers: im franz. Text „rodage".

Tabelle I.

Serie I: $R = 0{,}5103$ cm.

x	y				
	1				2
	a(0h 38m)	b(1h 33m)	c(114h)	d(360h)	
cm	cm	cm	cm	cm	cm
0,05	0,0007	0,0007	0,0009	0,0005	0,0011
0,1	33	30	21	23	32
0,15	74	72	51	56	76
0,20	142	137	97	112	134
0,25	235	223	160	183	226
0,30	363	345	257	288	346
0,32	425	412	307	337	402
0,34	499	480	363	394	471
0,36	582	562	430	462	546
0,38	673	650	506	539	631
0,40	779	758	598	[607]	735
0,41	845	818	648	677	791
0,42	907	882	703	726	856
0,43	975	945	764	784	913
0,44	1057	1028	829	852	982
0,45	1143	1104	901	923	1061
0,46	1234	1195	980	1005	1139
0,47	1343	1305	1076	1089	1226
0,48	1467	1421	1172	1197	1332
0,49	1608	1565	1301	1317	1446
0,50	1784	1729	1449	1475	1587
0,51	2080	2027	1652	1675	1685
0,5103	2683	2649	2431	2451	—

Berechnung der Volumina.

Aus den Beobachtungsergebnissen leitet man leicht die Koordinaten einer gewissen Anzahl von Punkten ab, die zur Hälfte der auf die Achse und die Tangenten im höchsten Punkt des Meniskus bezogenen Kurve gehören. Man bildet dann für jeden Punkt P_1 das Produkt xy aus Abszisse und Ordinate und berechnet graphisch den Wert des Integrals

$$2\pi \int_0^r x y d x,$$

das für jeden Wert von r das Volumen u ergibt, welches eingeschlossen ist zwischen der Oberfläche des Meniskus, der Tangentialebene im höchsten Punkte des Meniskus und einer Zylinderfläche vom Radius r.

Wenn man r-Werte gibt, die sich von $r = 5$ mm bis $r = R$ von Millimeter zu Millimeter ändern (wobei R der Radius der benutzten Röhre ist), so erhält man eine Reihe von Werten für das Volumen u. Zieht man jeden dieser Werte von $\pi r^2 h$ ab (wobei h die zu $x = r$ gehörige Ordinate ist), so erhält man in jedem Fall das Volumen v des Quecksilbermeniskus mit dem Radius r und der Höhe h.

Serie VI: $R = 1{,}0108$ cm.

x	v								
	1		2		3		4		5
	a 17h 50m	b 145h	a 0h 38m	b 5h 11m	a 0h 25m	b 1h 46m	a 1h 42m	b 3h 42m	
cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
0,1	0,0001	0.0001	0,0005	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004
0,2	9	4	12	6	5	11	9	8	13
0,3	19	15	27	21	18	23	23	23	24
0,4	41	29	54	45	46	47	48	41	47
0,5	78	63	102	87	89	87	88	85	83
0,6	140	118	174	153	139	159	163	152	149
0,7	254	218	313	279	292	281	275	276	197
0,75	—	300	410	371	395	375	390	364	263
0,80	462	411	545	497	528	499	510	487	355
0,82	520	463	607	559	583	563	570	551	475
0,84	586	532	680	628	653	633	641	618	536
0,86	655	602	761	708	736	708	720	698	605
0,88	753	689	863	803	830	797	818	789	680
0,90	858	785	967	908	937	908	920	892	769
0,91	—	—	—	971	998	967	975	948	876
0,92	973	900	1102	1030	1059	1038	1041	1012	935
0,93	—	—	—	1100	1130	1103	1110	1078	996
0,94	1122	1035	1246	1175	1207	1175	1190	1157	1072
0,95	—	—	—	1263	1291	1252	1270	1238	1146
0,96	1295	1214	1455	1357	1384	1348	1365	1334	1227
0,97	—	—	—	1473	1480	1473	1470	1440	1319
0,98	1530	1442	1699	1592	1594	1603	1610	1551	1427
0,99	—	—	—	1752	—	1718	1765	1698	1549
1,00	1858	1762	2030	1942	*	1920	1960	1893	1703
	—	—							1885
1,0108	2215	2184	2535	2497	—	*	2158	2140	2240

* Diese Menisken befanden sich im Innern der Röhre.

Wenn man die Röhre und den Meniskus ändert, kann man neue Wertereihen für v erhalten.

Berechnung der Oberflächenspannung.

Wenn die Ordinatenachse nach dem Innern des Meniskus gerichtet ist, so lautet die Differentialgleichung des Meridianschnittes:

$$\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\left(\frac{x y'}{\sqrt{1+y'^2}}\right) = \frac{\sigma}{\alpha} g y + \frac{2}{R_0}, \qquad (1)$$

wo σ die Dichte der Flüssigkeit, α die Oberflächenspannung, g die Erdbeschleunigung und R_0 den Krümmungsradius im höchsten Punkte bedeutet.

Diese Differentialgleichung ergibt als erstes Integral

$$x \sin\varphi = \frac{x^2}{R_0} + \frac{\sigma g}{\alpha}\frac{u}{2\pi} = \frac{x^2}{R_0} + \frac{k}{2\pi} u, \qquad (2)$$

wobei $k = \frac{\sigma g}{\alpha}$ ist, φ den Winkel bedeutet, welchen die Tangente an die Kurve mit der x-Achse bildet und

$$u = \int_0^r v y \, dx$$

dieselbe Bedeutung wie früher hat.

Um die Werte von $\frac{1}{R_0}$ und $k = \frac{\sigma g}{\alpha}$ mit Hilfe dieser Gleichung zu bestimmen, trägt man die beobachteten Punkte der Meridiankurve in hundertfach vergrößertem Maßstabe graphisch auf:

Man liest dann in der graphischen Darstellung die Werte der Subtangente ab und berechnet damit die Werte von $\operatorname{tg}\varphi$ und $\sin\varphi$. Die entsprechenden Werte von u sind bereits bekannt (s. oben), und man erhält so eine Reihe von Gleichungen, aus der man die Werte der in Frage stehenden Größen mittels der Cauchyschen Methode bestimmen kann.

Resultate.

Es wurden Beobachtungen an 44 Menisken angestellt, und da man für jeden von diesen eine Reihe von Werten für u und als Funktion von r und von h erhält, hat man schließlich ein System von Resultaten, das erlaubt, die Kurvenscharen zu konstruieren, die man erhält, indem man für jeden Wert r v als Funktion von h aufträgt.

Für jeden Wert von r kann man die Werte von v darstellen durch die Gleichung

$$v = A^{+}h + B^{+}h^{2}, \qquad (3)$$

wo A^+ und B^+ Funktionen von r sind, deren Werte, wie sie aus den Beobachtungen mittels der Cauchyschen Methode abgeleitet wurden, in der Tabelle II angegeben sind.

Tabelle II.

r	A ber.	B^+	A^+
0,5	0,399	0,62	0,400
0,6	0,645	0,64	0,647
0,7	0,947	0,69	0,947
0,8	1,304	0,75	1,305
0,9	1,716	0,83	1,715
1,0	2,183	0,94	2,180
1,1	2,706	1,19	2,719

Die für A^+ als Funktion von r erhaltenen Werte kann man darstellen mittels der Gleichung

$$A^+ = -0{,}585\,r + 2{,}769\,r^2.$$

Wie man der Original-Publikation entnimmt, bleiben die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten im allgemeinen unter 1 Proz.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die Volumina der Menisken.

Wie wir schon oben bemerkt haben, ändert sich die Oberflächenspannung des Quecksilbers merkbar, wenn diese Flüssigkeit der Luft ausgesetzt ist. Unsere Methode gestattet uns, gleichzeitig die Volumina der Menisken und den Wert der Oberflächenspannung zu bestimmen ohne die Oberfläche zu ändern. Hierzu genügt es, denselben Meniskus in den verschiedenen Stadien zu beobachten, um die Werte für v zu erhalten, die verschiedenen Werten der Oberflächenspannung entsprechen. In den vorhergehenden Rechnungen wurden alle Resultate derart vereinigt, daß die Werte von v aus der Formel (3) einem Mittelwert von α entsprechen: die Tatsache, daß man alle diese Werte in der Formel (3) hat vereinigen können, zeigt schon, daß man in der Praxis sich unabhängig machen kann vom Einfluß der Oberflächenspannung auf das Volumen des Meniskus, d. h. daß die Volumina als Funktion von r und h betrachtet werden können. Um eine genauere Bestätigung zu erhalten, wurde der Wert der Oberflächenspannung für einige der beobachteten Menisken berechnet und es ergab sich eine Änderung von 406 bis 326. Trotzdem stimmen die beobachteten Volumina dieser Menisken sehr gut mit den nach Formel (3) berechneten überein (s. Tab. VI der Originalpublikation[1])).

Zusammenfassung.

Mit einer neuen Methode wurden die Volumina einer großen Anzahl von Quecksilbermenisken bestimmt und gleichzeitig die Oberflächenspannung dieses Metalls. Die in Rede stehenden Volumina sind nur Funktionen des Radius der Röhre und der Höhe. Die folgende Tabelle III gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle III.
Volumen der Menisken in mm³.

Höhe des Meniskus in mm	Radius der Röhre in mm						
	5	6	7	8	9	10	11
0,1	4,0	6,5	9,5	13,1	17,2	21,9	27,2
0,2	8,2	13,2	19,3	20,4	34,6	44,0	54,6
0,3	12,5	19,9	29,0	39,8	52,2	66,3	88,2
0,4	17,0	26,8	39,0	53,3	70,0	88,8	110
0,5	21,5	33,9	49,1	67,0	87,9	111	138
0,6	26,2	41,0	59,3	80,9	106	134	167
0,7	31,0	48,3	69,6	94,9	124	157	195
0,8	35,9	55,8	80,1	109	143	181	224
0,9	41,0	63,3	90,8	123	161	204	253
1,0	46,2	71,0	101	138	180	228	282
1,1	51,5	78,8	112	152	199	251	312
1,2	56,9	86,7	123	167	218	276	342
1,3	62,5	94,8	135	182	237	300	372
1,4	68,2	103	146	197	257	324	402
1,5	74,0	111	157	212	276	349	433
1,6	79,9	120	169	228	296	373	463
1,7	85,9	128	181	243	316	399	494
1,8	90,1	137	193	259	336	424	526
1,9	—	—	205	275	356	449	557
2,0	—	—	217	291	377	474	589
2,1	—	—	—	307	397	500	621
2,2	—	—	—	—	—	—	—

In einer neuen Veröffentlichung hat Verschaffelt eine Lösung für die Gleichung der Meridiankurve der flüssigen Menisken unter der Annahme gefunden, daß die Menisken einen großen Durchmesser haben. Seine Resultate geben uns Gelegenheit, unsere Messungen zu bestätigen.

Nach den Resultaten von Verschaffelt folgert man für die Endgleichung des Meridianschnitts des Meniskus:

$$(y + h)\sqrt{k} = A + \frac{B}{3\,l\sqrt{k}} : (x - l)\sqrt{k}$$
$$= C + \frac{D}{3\,l\sqrt{k}},$$

wo A, B, C, D Funktionen von φ sind:

$$A = 2 \sin \varphi/2\,,$$
$$B = 2 \operatorname{tg} \varphi/4 + \sin \varphi\,,$$
$$C = \log \operatorname{tg} \varphi/4 + 2 \cos \varphi/2\,,$$
$$D = \frac{3}{2} \log \operatorname{tg} \varphi/4 - \frac{1}{4} \sin^2 \varphi/4 + \cos \varphi + \frac{3}{2}.$$

Um die Berechnung zu erleichtern, haben wir eine graphische Darstellung benutzt, die auf demselben Diagramm die Werte von $ABCD$ als Funktion von φ angibt, indem man nachher durch sukzessive Approximation fortschreitet. In

1) Ann. Soc. Esp. Fis. y Quim. **17**, 275, 1919.

der Originalabhandlung[1]) sind die Einzelheiten der Berechnung zu finden. Die folgende Tabelle enthält die für zwei beobachtete Menisken erhaltenen Resultate.

Tabelle IV.

Menisken VI: 3*a*.

$k = 33{,}0;\quad h = 0{,}00467;\quad l = 0{,}9270.$

x cm	y beob. cm	y ber. cm	beob.-ber. cm
0,6	0,0139	0,0153	— 0,0014
0,7	0,0292	0,0284	+ 8
0,75	0,0395	0,0395	0
0,80	0,0528	0,0515	+ 13
0,82	0,0583	0,0582	+ 1
0,84	0,0653	0,0655	— 2
0,86	0,0736	0,0737	— 1
0,88	0,0830	0,0840	— 10
0,90	0,0937	0,0939	— 0,002
0,91	0,0998	0,0996	+ 2
0,92	0,1059	0,1064	— 5
0,93	0,1130	0,1138	— 8
0,94	0,1207	0,1212	— 5
0,95	0,1291	0,1287	+ 4
0,96	0,1384	0,1371	+ 13
0,97	0,1480	0,1484	— 4

Menisken I: 1*c*.

$k = 50{,}2;\quad h = 0{,}0155;\quad l = 0{,}4460.$

x cm	y beob. cm	y ber. cm	beob.-ber. cm
0,36	0,0430	0,0414	+ 0,0016
0,38	0,0506	0,0506	0
0,40	0,0598	0,0597	+ 1
0,41	0,0648	0,0655	— 7
0,42	0,0703	0,0697	+ 6
0,43	0,0764	0,0757	+ 7
0,44	0,0829	0,0828	+ 1
0,45	0,0901	0,0903	— 2
0,46	0,0980	0,0981	— 1
0,47	0,1076	0,1085	— 9
0,48	0,1172	0,1175	— 3
0,49	0,1301	0,1296	+ 5
0,50	0,1449	0,1448	+ 1
0,51	0,1652	0,1654	— 2

Die in der letzten Kolonne eingetragenen Differenzen zeigen, daß die Übereinstimmung unserer Resultate mit den Gleichungen von Verschaffelt eine sehr zufriedenstellende ist.

1) Ann. de la Soc. Esp. de Fis. y Quim. **18**, 62, 20.

(Eingegangen 20. März 1923.)

(Übersetzt von E. Hückel.)

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923.

Universität Basel. **Hagenbach**: Experimentalphysik I, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, ganztägig, für Anfänger (mit Veillon und Zickendraht), 8; Physikalische Grundlagen des periodischen Systems der Elemente, 1. — **Matthies**: Optik, 5, Übungen, 1; Einführung in die höhere mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar, 2. — **Veillon**: Mathematische Ergänzungen zum physikalischen Anfängerpraktikum, 1. — **Zickendraht**: Elektromedizinische Apparate, mit Demonstrationen, $1^1/_2$; Photographie, 1; Physikalisches Repetitorium, 1. — **Zehnder**: Geschichte der Physik in den letzten Jahrzehnten, 1; Entwicklung des Lebens aus mechanischen Grundlagen, 1. —

Rupe: Chemie der Benzolderivate, 4; Chemisches Vollpraktikum für organische Chemie: a) Präparatives Arbeiten und Analysen, b) Anleitung zur Ausführung selbständiger Arbeiten, tägl.; Chemisches Kolloquium (mit Fichter, Bernoulli und Ruggli), 1. — **Fichter**: Anorganische Experimentalchemie, 6; Analytisches Halbpraktikum, 9; Übungen in der qualitativen Analyse, 9; Chemisches Vollpraktikum (anorganische und elektrochemische Übungen und Arbeiten), tägl. — **Bernoulli**: Photochemie, 1; Theorie der Materie I, 1; Physikalisch-chemisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerückte, 8; Physikalisch-chemisches Vollpraktikum, tägl. — **Kreis**: Chemie der Nahrungs- und Genußmittel I, 2; Übungen in der Untersuchung von Lebensmitteln, 4; Arbeiten im Laboratorium für angewandte Chemie, tägl. — **Ruggli**: Chemie der Teerfarbstoffe, I, 2; Praktikum der Zeugdruckerei, 8. —

Mohrmann: Differential- und Integralrechnung II, mit Übungen, 5; IV: Fouriersche Reihen und Elemente der Variationsrechnung, 3; Mathematisches Seminar, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, nach Verabredung. — **Spieß**: Algebra, 4; Wahrscheinlichkeitsrechnung, 3; Einführung in die Versicherungsmathematik, 1. — **Niethammer**: Astronomisch-geographische Ortsbestimmung II, 2; Spezielle Störungen II, 1; Astronomische Übungen für Anfänger, 3, für Vorgerückte, 3. — **Flatt**: Pädagogisches Seminar, mathematisch-physikalische Abteilung, I, 4; Repetitorium der Geometrie, 2. — **Knapp**: Populäre Astronomie, 1; Die astronomischen Grundlagen der Kalender, 1; Erdbeben, 1; Populäre Astronomie, 1. —

Technische Hochschule Berlin. **Krigar-Menzel**: Theorie des Lichtes, 4; Theorie der Wärmeleitung und der Strahlung, 2. — **Kurlbaum**: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalische Übungen, 4; Ausgewählte physikalische Aufgaben für Vorgeschrittene, 8; Physikalisches Vorseminar zur Berechnung von physikalischen Aufgaben aus allen Teilen der Physik (mit Cranz), 2. — **Berndt**: Maß und Messen in der Technik, 1. — **Cranz**: Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1, Übungen, 4. — **Gehlhoff**: Elektronentheorie der Metalle, 1. — **Grunmach**: Magnetische und elektrische Maßeinheiten und Meßmethoden, 2; Physikalische Maßbestimmungen und Meßinstrumente, 4; Physikalische Übungen für Chemiker, 2; Ausgewählte physikalische Aufgaben für Vorgeschrittene, 8. — **Kalischer**: Die physikalischen Grundlagen der Elektrotechnik I, 2; Elektromagnetismus und Induktion, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrotechnik, 4; Grundzüge der Elektrochemie, 2. — **Kaßner**: Die Erforschung der höheren Luftschichten und ihre Ergebnisse für Luftschiffahrt und Flugtechnik, Hochbau und Maschinenbau, 1. — **Kock**: Vorkurs zur Physik, 6; Grundlagen der drahtlosen Telegraphie und Meßmethoden der Hochfrequenztechnik, 2; Drahtlose Telegraphie I und II, Gedämpfte und ungedämpfte Systeme, 2; Oszillographen und Kurvenzeichner zur Aufnahme von schnell verlaufenden elektrischen und magnetischen Erscheinungen, 2. — **Luyken**: Der Erdmagnetismus und seine Anwendung in Technik und Bergbau, 1. — **Pirani**: Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Verfahren I und II, Übungen, 1. — **Weidert**: Die optischen Instrumente und deren theoretische Grundlagen, $1^1/_2$. —

Hofmann: Experimalchemie II: Einleitung, Metalle, 4; Ausgewählte Kapitel aus der Chemie, 2; Praktische Arbeiten im anorganischen Laboratorium (mit Wirth,

Biesalski, Ritter, Krause), tägl. — **Wirth**: Analytische Chemie II: Einführung und Metalle, 2; Praktische Arbeiten in der Gasanalyse, 2. — **Poppenberg**: Spezielle Chemie der Schieß- und Sprengstoffe, 2; Praktische Übungen, ganztägig. — **Stavenhagen**: Anorganische Chemie II, einschließlich der Chemie der Sprengstoffe und der Kohle, 4; Praktische Arbeiten im Chemischen Laboratorium, tägl. — **Wölbling**: Analytische Chemie I und II, 2; Chemisches Kolloquium I und II, 1; Besprechung chemischer Fach- und Tagesfragen, 1. — **Pschorr**: Organische Chemie: Aromatische Reihe, zyklische Verbindungen, Farbstoffe, Alkaloide usw., 4; Praktische Arbeiten im organischen Laboratorium (mit Simonis, Liebermann, Scheibler, Schönberg), tägl. — **Simonis**: Organische Analyse und Arbeitsmethoden, 1; Einführung in die organische Chemie, 2; Repetitorium der organischen Chemie I: Aliphatische Reihe, 2, II: Aromatische Reihe, 2. — **Liebermann**: Theorien der organischen Chemie, 2; Geschichte der organischen Chemie, 2. — **Schönberg**: Organische Synthese, 1. — **Scheibler**: Die Chemie der Riechstoffe, 1. — **Wolffenstein**: Laboratoriumsapparatur und Arbeitsmethoden des Organikers, 1; Die Chemie der Technologie der Heilstoffe: Synthetische Heilstoffe, 1. — **Börnstein**: Chemie der organischen Körper für Nichtchemiker, 2; Verbrennung und Heizung, 1. — **Voswinckel**: Terpene und Kampfer, 1. — **Reisenegger**: Chemische Technologie VI, mit Exkursionen, 4; Praktische Arbeiten im technisch-chemischen Institut (mit Schaarschmidt, Gerngroß und Veit), tägl. — **Schaarschmidt**: Die Rohprodukte der Teerfarbenindustrie, 2; Technisch-chemische Untersuchungen, Ausgewählte Kapitel, 2. — **Juckenack**: Chemisch-technische Analyse, 2; Chemie der Nahrungsmittel mit Berücksichtigung der Nahrungsmittel-Analyse und Bakteriologie, 4. — **Kühl**: Praktische Übungen in der Herstellung, Prüfung und Verarbeitung von Zement und anderen Mörtelstoffen, tägl.; Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Herstellung, Prüfung und Verarbeitung von Zement und anderen Mörtelstoffen, tägl. — **H. Franck**: Chemische Technologie katalytischer Gasreaktionen: Organischer Teil, 1. — **Ullmann**: Ausgewählte Kapitel der Farbenindustrie, 1. — **Holde**: Kohlenwasserstofföle und verwandte Produkte: Schmieröle, Treiböle, Leuchtöle usw., $1^1/_2$, Übungen, $1^1/_2$. — **Gerngroß**: Technologie der Leder-, Leim-, Gelatine- und anderen Eiweißindustrien, 1. — **Lewin**: Die Gifte im Leben der Menschen, 2. — **Schwalbe**: Zellulose-chemisches Praktikum für Doktoranden und Diplom-Kandidaten, tägl. außer Sonnabend. — **Freiberger**: Textilchemie II, 2, Übungen, 4. — **Bucherer**: Die Grundlagen der Färberei und des Zeugdrucks, 1. — **Löwenherz**: Die Produkte der chemischen Industrie, Ausgewählte Kapitel, 1 *g*. — **Volmer**: Physikalische Chemie II, 4; Übungen in theoretischer Chemie, 1; Physikalisch-chemisches und elektrochemisches Kolloquium, 2 *g*; Kleines physikalisch-chemisches und elektrochemisches Praktikum (mit Herrmann, Cassel und Clotofski), 16; Praktische Arbeiten im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie (mit Herrmann, Cassel und Clotofski), tägl. — **Just**: Chemische Elektronenlehre, 1. — **Schulze**: Elektrochemische und physikalisch-chemische Meßmethoden, 1. — **Herrmann**: Radioaktivität, 1. — **Gehrts**: Die Elektronenemission glühender Körper, 1; Röntgenstrahlinterferenzen und Struktur fester Körper, 1. — **Traube**: Kolloidchemie, 2; Physikalisch-chemische, insbesondere kolloidchemische Übungen, 3. — **Arndt**: Ausgewählte Teile der angewandten physikalischen Chemie und Elektrochemie, 2. — **Miethe**: Spektralanalyse (mit Stenger), 2; Astrophysik mit besonderer Berücksichtigung der photographischen Methoden, 1, Übungen, 2; Photochemie und photomechanische Prozesse, 2; Konstruktionstypen photographisch-optischer Instrumente, 1; Praktische Arbeiten im photochemischen Laboratorium (mit Mente), tägl.; Photographische Übungen in den gebräuchlichen Verfahren, 16; Spektrographisches und spektralanalytisches Praktikum für Vorgerückte, 1. — **Forch**: Ausgewählte Kapitel aus der Kinematographie, 2. — **Seegert**: Ausgewählte Abschnitte aus der Spektralanalyse, 1; Grundlagen der Naturwissenschaften, 1. — **Stumpf**: Spektralanalyse der Gestirne und der Sonne, 1. — **Byk**: Chemie der photographischen Prozesse, 1. — **Lehmann**: Die Farbenphotographie, 1. — **Stenger**: Ausgewählte Kapitel aus der Photographie, 1. — **Schulz**: Sehen und Messen, 1 *g*. — **v. Hofe**: Anwendung der Optik auf den Bau von Fernrohren, 1, Übung, 1. —

Baruch: Theorie der algebraischen Kurven, 2; Mechanik I und II, 2; Übungen zur Mechanik und höheren Mathematik I und II, 2. — **Fuchs**: Höhere Mathematik I und II: Differential- und Integralrechnung, Analytische Geometrie, 4, Übungen, 2; Vorkurse zur höheren Mathematik, 2, Übungen, 2; Lineare Differentialgleichungen, 2. — **Hamel**: Partielle Differentialgleichungen der Technik, 2; Funktionentheorie, einschließlich konformer Abbildung, 4; Vektoranalysis, 2; Mathematisches Proseminar (mit Jacobsthal, Jolles, Rothe, Scheffers), 2 *g*; Praktische mathematische Übungen (mit Rothe), nach Verabredung, *g*; Seminar für Mechanik, für Fortgeschrittene (mit Cranz, Everling, Hort, E. Meyer, Reißner, Rothe, Weber), 14tägig, 2 *g*. — **N. N.**: Höhere Mathematik und technische Mechanik I und II, 4, Übungen, 4; Mathematisches und mechanisches Kolloquium, 1; Ausgleichsrechnung, 2, Übungen, 2. — **Haentzschel**: Elemente der Mechanik, 4. — **Jacobsthal**: Höhere Algebra: Gleichungen in gruppen-theoretischer Behandlung, 4; Mengenlehre: Punktmengen, Lebesguesche Integrale, 2. — **Jolles**: Projektive Geometrie, 4; Vorkurs zur darstellenden Geometrie, 4, Übungen, 4; Darstellende Geometrie, Übungen, 2. — **Korn**: Ausgewählte Kapitel der Potentialtheorie, 2. — **Lemke**: Ausgewählte Kapitel aus der Astrophysik, 2. — **Rothe**: Höhere Mathematik I und II: Differential- und Integralrechnung, Analytische Geometrie usw., 4, Übungen, 2, Ergänzungen, 2; Ausgewählte Teile der Elementarmathematik vom höheren Standpunkt, 2. — **Schafheitlin**: Einführung in die darstellende Geometrie, 2, Übungen, 2. — **Scheffers**: Projektive Geometrie in analytischer Behandlung, 2, Übungen, 1; Einführung in die stetigen Transformationsgruppen, 2, Übungen, 1; Vorkurs in darstellender Geometrie, 4, Übungen, 4; Darstellende Geometrie, Übungen, 2; Schattenlehre und Perspektive, 3, Übungen, 2. — **Wallenberg**: Vorbereitung zur höheren Mathematik, 2; Analytische Geometrie der Ebene, 4. —

Universität Bern. **Forster**: Experimentalphysik I: Allgemeine Physik, Akustik, Optik, 6; Wärmelehre (Schluß), 1 *g*; Repetitorium der Physik, 2; Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten für Vorgerückte, nach Verabredung; Theoretisch-praktischer Kurs der Photographie (mit Rieder), 2. — **Gruner**: Mechanik, 3, Übungen, 1; Theorie der Wärmestrahlung, 2; Theorie der Interferenz- und Beugungserscheinungen, 1; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Luterbacher** Meteorologische Faktoren, 2; Drahtlose Telegraphie und Telephonie, mit Exkursionen, 2. — **Koestler**: Elektrizität und Magnetismus, Ausgewählte Kapitel, 1—2; Allgemeine Mechanik (Fortsetzung), 1—2; Elastizitätslehre: Statisch unbestimmte Systeme, 2; Anwendung der höheren Mathematik auf die Naturwissenschaften, Ausgewählte Kapitel, 1. —

Kohlschütter: Anorganisch-chemisches Praktikum, tägl.; Chemisches Praktikum für Mediziner, 12; Spezielle Chemie und Elektrochemie metallischer Elemente, 3; Kolloquium über allgemeine und anorganische Chemie, 1; Elektrochemie der Gase, 1. — **Ephraim**: Analytische Chemie, 3; Elektrochemie, 2; Repetitorium der anorganischen Chemie, 2; Elektrochemisches Praktikum, 4; Gasanalytisches Praktikum, 4. — **Mai**: Chemisch-technische Analyse II, 1; Ausgewählte Methoden der technischen Analyse, Übungen, 2; Stöchiometrische Berechnungen, 1; Theoretische Einführung in das chemische Praktikum, 1; Repetitorium der anorganischen Chemie, 1. — **Frl. Woker**: Arbeiten im Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie, tägl. außer Sonnabend; Kurs für die Untersuchung der Körperflüssigkeiten: Harn-, Blut-, Magensaft, Milch, 4; Die Fermente und ihre Vermittlung, 1, Prak-

tikum, 1; Theoretische (physikalisch-chemische) Biologie, 1; Immunochemie, 1; Kolloquium über theoretisch-biologische Fragen, 1. — **Tambor**: Organische Chemie I, 6; Organisch-chemisches Vollpraktikum, tägl.; Repetitorium der organischen Chemie I, 1. — **Abelin**: Ausgewählte Kapitel aus der Chemie der Fettreihe, 1. — **Zetzsche**: Die Teerfarbstoffe, 2; Repetitorium der organischen Chemie, 2. — **Schaffer**: Chemie der Nahrungs- und Genußmittel I, 2. —

Crelier: Differentialrechnung, mit Übungen, 3; Integralrechnung II, 6; Zahlentheorie (Fortsetzung), 3; Mathematisches Seminar (mit Gonseth), 2. — **Gonseth**: Geometrie und Variationsrechnung, 4; Geometrisches Seminar (mit Crelier), 2; Algebraische Analysis, mit Übungen, 3; Analytische Geometrie der Ebene, mit Übungen, 3. — **Joss**: Die Sonnenuhren, 1—2. — **de Saussure**: Die Geometrie der Bewegung: Kinematische Geometrie, 2. — **Michel**: Über Konvergenz und Divergenz, 2. — **Mauderli**: Ausgewählte Fragen der sphärischen Astronomie, 2; Astronomische Phänomenologie, insbesondere die Finsternisse und verwandten Erscheinungen, 3, Übungen 2; Astronomisches Seminar: Behandlung von Unterrichtsfragen, 2; Übungen auf der Sternwarte, nach Verabredung. — **Moser**: Mathematische Grundlagen der Krankenversicherung, 2; Intensität der Sterblichkeit und Intensitätsfunktionen, nach Verabredung; Mathematisch-versicherungswirtschaftliches Seminar, nach Verabredung. — **Bohren**: Der mathematische Kurs, 2. —

Universität Bonn. **Konen**: Experimentalphysik: Elektrizität, Optik, 5; Laboratorium für Anfänger, 8; Praktikum für Fortgeschrittene, 16; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Eversheim, Greve), 2 *g*. — **Pflüger**: Theorie des Lichtes, 4; Übungen, 1. — **Bucherer**: Ausgewählte Kapitel der Physik, 1. — **Eversheim**: Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 4; Grundzüge der Elektrotechnik, 1 *g*. — **Grebe**: Einführung in die physikalische Röntgentechnik; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. —

Benrath: Physikalische Chemie II, 3; Tagesfragen der physikalischen Chemie, 1 *g*; Kolloquium über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie (mit Dilthey und Pfeiffer), 1 *g*; Qualitative Analyse, 1½; Chemisches Praktikum für Anfänger und Vorgeschrittene (mit Frerichs, Kippenberger, Dilthey und Pfeiffer), tägl., für Mediziner (mit Pfeiffer), tägl. außer Sonnabend; Übungen in der Gasanalyse, 3 *g*. — **Pfeiffer**: Experimentalchemie I: Anorganische Chemie, 5; Ausgewählte Kapitel der Stereochemie, 1. — **Dilthey**: Aromatische Chemie I, 2. — **Frerichs**: Pharmazeutische Chemie II, organisch, 3, III: Zyklische Verbindungen, 1; Toxikologische Analyse, 1. — **Kippenberger**: Chemische Technologie, organischer Teil, 2; Ausgewählte Kapitel der angewandten Chemie, 1; Chemische Technologie der Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände, 1. — **Mannheim**: Sterilisieren von Arzneimitteln, 1. — **Laar**: Chemische Grundlagen der Photographie I: Silberverfahren, 1; Übungen in ausgewählten photographischen Verfahren, tägl. — **Gewecke**: Mikrochemie mit praktischen Übungen, 2. —

Beck: Differentialrechnung, 4; Differentialgeometrie II, 2 *g*; Seminar: Besprechung von W. Schell, Allgemeine Theorie der Kurven doppelter Krümmung. — **J. O. Müller**: Einleitung in die Zahlentheorie, 4; Vortragsübungen (mit Study und Hausdorff), 14 tägig, 2 *g*. — **C. Müller**: Einführung in die Geodäsie mit Übungen im Freien, 2 *g*. — **Hausdorff**: Funktionentheorie, 4; Wahrscheinlichkeitsrechnung, 3. — **Study**: Ausgewählte Gegenstände der Geometrie, 4; Mathematisches Kolloquium, *g*. — **Küstner**: Theorie und Praxis der astronomischen Instrumente, 3; Praktische Übungen im astronomischen Beobachten (mit Mönnichmeyer), tägl.; Astronomisches Kolloquium, 2 *g*. — **Mönnichmeyer**: Astronomische Jahrbücher, 1. — **Hopmann**: Die Bearbeitung physikalischer und astronomischer Präzisionsmessungen, 2. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Diesselhorst**: Experimentalphysik II: Experimentelle Dynamik und Hydrodynamik, 2; III: Wärme, Mol.-Phys., Optik, 2; Elektrische Schwingungen, 3; Physikalisches Praktikum I u. II: Physikalisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*. — **Geitel**: Atmosphärische Elektrizität, 1. — **Bergwitz**: Elektrische Strahlen und Entladungen in Gasen, mit Versuchen, 2; Moderne Atomlehre, 1; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. — **Witte**: Analytische Mechanik, 4. —

Fries: Unorganische Experimentalchemie, 6; Arbeiten im chemischen Laboratorium; Chemisches Kolloquium, nach Verabredung, *g*. — **R. Meyer**: Geschichte der Chemie, 1. — **Lindemann**: Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, 2. — **Krauß**: Einführung in die analytische Chemie, für Anfänger, 2. — **Roth**: Physikalische Chemie, 3; Moderne Ansichten über den Aufbau unorganischer Verbindungen, 1; Chemische Technologie I, 3; Grundzüge der Chemie, 2; Arbeiten im Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie: Physikalisch-chemisches Praktikum und selbständige Arbeiten. — **Eilert**: Elektrochemische Verfahren in der Technik, 2. — **Reinke**: Chemische Technologie II 2, 4; Chemisch-technische Analyse II, 2; Enzyme, 2; Arbeiten im Laboratorium für chemische Technologie II und landwirtschaftlich-chemische Gewerbe; Seminaristische Übungen auf dem Gebiete der chemischen Technologie II, 1. — **Tröger**: Analytische Chemie, 2; Repetitorium der anorganischen und organischen Chemie, 2. —

Fricke: Höhere Mathematik II, 5, Übungen, 2; Theorie der komplexen Funktionen, 3. — **Timerding**: Darstellende Geometrie, 3, Übungen, 2; Perspektive und Schattenlehre, 2, Übungen, 2; Vektoranalysis, 2; Einführung in die elliptischen Funktionen und ihre Anwendungen, 2. — **Eisenmann**: Technische Mechanik I, 2, Übungen und Repetitionen, 1, III, 2, Übungen und Repetitionen, 1; Graphische Statik, 2, Übungen, 2; Statik der Baukonstruktionen I, 2, Übungen, 4, III, 2. —

Technische Hochschule Danzig. **Ramsauer**: Experimentalphysik II, 5, Ergänzungen, 1 *g*; Kleines physikalisches Praktikum (mit Kalähne), 4; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Großes physikalisches und photophysikalisches Praktikum (mit Kalähne und Federlin), tägl.; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Kalähne**: Einführung in das physikalische Praktikum, 1; Theorie des Elektromagnetismus, 3; Strahlungs- und Quantentheorie, 1; Photographie und Röntgenologie, 1; Übungen in Photographie und Reproduktionsverfahren I, für Anfänger (mit Federlin), 3, II, für Fortgeschrittene (mit Federlin), tägl. — **v. Brunn**: Potentialtheorie, 3; Elemente der Meteorologie, 2. — **Federlin**: Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiete der Photographie, 1. —

v. Wartenberg: Anorganische Experimentalchemie, 4; Praktikum im anorganisch-chemischen und elektrochemischen Laboratorium (mit Jellinek), tägl.; Physikalische Chemie I und II, 2; Kleines physikalisch-chemisches Praktikum I und II, 4; Großes physikalisch-chemisches Praktikum, tägl. — **Wohl**: Organische Experimentalchemie II, 4; Organisch-chemische Technologie II, 2; Praktikum im organisch-chemischen Laboratorium, tägl.; Praktikum im Laboratorium für landwirtschaftliche Gewerbe, tägl. — **Glimm**: Chemie der Enzyme, 1; Praktikum für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gärungsphysiologie, tägl.; Untersuchung von Heizstoffen und Gasanalyse, 3; Kurse für Gärungsgewerbe, Zucker- und Stärkeindustrie, 5. — **Jellinek**: Analytische Chemie mit allgemeiner Einführung in die Chemie I, 3. —

v. Mangoldt: Höhere Mathematik I, 4, Übungen, 2; Zahlentheorie, 2. — **Lorenz**: Einführung in die Mechanik, 3, Übungen, 2; Hydromechanik, 2, Übungen, 2; Seminar für angewandte Mechanik und Wärmelehre (mit Plank), 2 *g*; Übungen im Materialprüfen (mit Kohnke und Stremme), 4. — **Schilling**: Seminarübungen in

höherer Geometrie, 2 *g*; Graphische Statik I, 2, Übungen, 3; Projektive Geometrie, 1. — **Sommer**: Höhere Mathematik II, 2, Übungen, 3; Einführung in die höhere Mathematik, 4; Algebra, 2. —

Technische Hochschule Darmstadt. Rau: Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, 5; Physikalische Übungen, 4 Nachmittage; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 2; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung. — **Zeißig**: Experimentalphysik: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Akustik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Kolloquium in technischer Physik, 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Verabredung. — **Baerwald**: Theoretische Elektrizitätslehre, 2; Allgemeine Elektronik I: Die korpuskularen Strahlungen, 2; Grundlagen der Relativitätstheorie, 1. — **Schering**: Theorie der Beugung und der Doppelbrechung des Lichts, 2 *g*. — **Limmer**: Photographische Übungen A, für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 6, B, für Anfänger und Fortgeschrittene, 3; Photographische Chemie und Chemikalienkunde, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Photographie, Kinematographie, Farbenphotographie und Reproduktionstechnik, 2; Photographische Ausflüge, 3. —

Wöhler: Spezielle anorganische Chemie, 4; Theoretische Chemie II, 2; Praktikum für anorganische und physikalische Chemie (mit Moldenhauer und Eberhard), tägl. außer Sonnabend. — **Eberhard**: Agrikulturchemie, 1; Pharmazeutische Chemie: Anorganischer Teil, 2, Organischer Teil I und II, 2; Einführung in die Untersuchung von Trinkwasser, Harn, Magensaft und Kot, 1. — **Finger**: Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie I, 2; Teerfarbstoffe, 4; Praktikum für organische Chemie (mit Friedlaender), tägl. außer Sonnabend; Färberei-Praktikum, 4. — **Moldenhauer**: Analytische Chemie I, 2; Grundzüge der Chemie unter Berücksichtigung der chemischen Technologie, 3; Einführung zu den Übungen zur theoretischen Chemie, 1. — **Heuser**: Chemie der Zellulose, 2; Organisch-chemisches Praktikum, für Fortgeschrittenere: Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus dem Gebiet der Zellulose- und Papierchemie, tägl. außer Sonnabend; Chemische Technologie der Gespinstfasern, 1; Chemie der Textilfasern und deren Veredelung: Kunstseide u. a., 1. — **Friedlaender**: Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1 *g*. — **Berl**: Chemische Technologie, 4; Metallurgie, 2; Chemisch-technisches und elektrochemisches Praktikum (mit Agde), tägl. außer Sonnabend. — **Agde**: Betriebswissenschaftliches Seminar II, 2; Anwendung der physikalischen Chemie auf chemisch-technische Prozesse, 1. — **Vaubel**: Theoretische Chemie: Thermochemie, 1, Übungen, 3; Ätherische Öle, Kautschuk, Kunststoffe, 1; Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik, 2. — **Sonne**: Chemische Technologie der Explosivstoffe, 1; Chemisch-technische Untersuchung des Wassers, 2. — **Stiasny**: Chemische Technologie der Gerberei, 2; Die Hilfsstoffe der Lederbereitung, 3; Einführung in die Kolloidchemie, 1; Praktikum für Gerberei-Chemie, tägl. außer Sonnabend. —

Schleiermacher: Höhere Mathematik, 3, Übungen, 2; Rechenapparate und Rechenmethoden, 2. — **Horn**: Höhere Mathematik, 5, Übungen, 3; Differenzengleichungen, 2; Ausgewählte Abschnitte aus der Theorie der Differentialgleichungen, 2; Seminaristische Übungen, 1. — **Dingeldey**: Höhere Mathematik, 5, Übungen, 3; Differentialgleichungen, 2, Übungen, 1; Flächentheorie, konforme Abbildungen und Kartenprojektion, 3. — **Schlamp**: Elemente der analytischen Geometrie der Ebene, mit Übungen, 2. — **Wiener**: Darstellende Geometrie I: Senkrechte und schiefe Parallelprojektion, 2, Übungen, 4, II: Perspektive und Schattenkonstruktionen, 2, III: Kinematik, 2; Geometrische Lösung von Gleichungen, 2—3; Arbeiten im mathematischen Institut, 3. — **R. Müller**: Darstellende Geometrie I: Senkrechte und schiefe Parallelprojektion, 4, Übungen, 4, II: Perspektive und Schattenkonstruktionen, 2, III: Kinematik, 2; Projektive Geometrie, 2—3. — **Hohenner**: Geodäsie, 4; Ausgewählte Kapitel aus der Geodäsie, 2; Geodätische Übungen I, 4, II, 4; III: Meß- und Rechenübungen, 4; Geodätische Ausarbeitungen, 2; Praktische Geometrie, Meßübungen, 4, Ausarbeitungen, 2; Planzeichnen (mit Schaub), 4 und 2. — **Löffler**: Ausgewählte Kapitel aus der Geodäsie, 3. — **Schaub**: Astronomische Zeit- und geographische Ortsbestimmung, 2, Übungen, 1. — **H. Müller**: Hessische Katastertechnik, 2, Übungen, 2. — **Schlink**: Mechanik II, 4, Übungen, 3; Ausgewählte Kapitel aus der höheren Mechanik, 1; Höhere Statik II, 1, Übungen, 2; Statik der Flugzeuge und Luftschiffe, 2. — **Blaeß**: Vektorenrechnung, 2; Technische Schwingungslehre, 2; Ausgewählte Abschnitte aus der höheren Mechanik, 2; Seminaristische Übungen, für Fortgeschrittene, nach Verabredung. — **Wagenbach**: Hydraulik, 2, Übungen, 1. —

Technische Hochschule Dresden. N. N.: Experimentalphysik II: Magnetismus, Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum I, 6 oder 3, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, 20. — **Toepler**: Theoretische Physik I: Mechanik (Schwingungen), 4, Übungen, 1; Atombau und Quantentheorie, 2. — **Dember**: Einführung in die Relativitätstheorie: Experimentelle Grundlagen, 1. — **Wiedmann**: Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Lichtelektrizität, 1. — **Luther**: Photochemie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4, 8 und 12; Selbständige Arbeiten, ganz- oder halbtägig; Kolloquium über ausgewählte Kapitel der photographischen Technik, mit Übungen (mit Goldberg), 1 *g*. —

Foerster: Experimentalchemie, 6; Anorganisch-chemisches Praktikum: Qualitative Analyse, 12, Gewichts-, Maß- und Gasanalyse, Präparate, ganztägig. — **Heiduschka**: Lebensmittelchemie II, 3; Gerichtliche Chemie, 1; Lebensmittelchemisches Praktikum, einschließlich gärungschemischer, gerichtlich-chemischer und physiologisch-chemischer Arbeiten, halb- oder ganztägig; Praktikum für Nahrungsmittelchemiker, ganztägig. — **König**: Chemie und Technologie der aromatischen Verbindungen II: Organische Farbstoffe, 4; Praktikum für Farbenchemie, 8; Praktikum für Farbenchemie bzw. Färbereitechnik, halbtägig; Praktikum für größere Arbeiten auf dem Gebiete der Farbenchemie bzw. Färbereitechnik, ganztägig. — **Müller**: Physikalische Chemie I, 3; Praktikum für Elektrochemie, halbtägig; Praktikum für größere Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrochemie und physikalischen Chemie, ganztägig. — **Schmidt**: Arzneimittelsynthese I, 1. — **Scholl**: Chemie der Benzolderivate, 2; Organisch-chemisches Praktikum, ganztägig. — **Bergmann**: Chemie der Eiweißstoffe, 2. — **Dietz**: Die chemische Technologie der Mörtel und Zemente, 1, des Glases, 1. — **Lottermoser**: Die Kolloide in der Technik, 1; Analytische Chemie auf Grundlage der Ionentheorie und des Massenwirkungsgesetzes, 1; Praktikum für Kolloidchemie, 8; Praktikum für größere Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloidchemie, ganztägig. — Kolloquium über allgemeine Fragen der Elektrochemie, 1. — **Steinkopf**: Organisch-technische Chemie I, 2. —

Böhmer: Differenzengleichungen, 2; Lebensversicherungsmathematik I, 3, Übungen, 2; Kolloquium für Versicherungstechniker, 2. — **Kowalewski**: Höhere Mathematik IV, 3, Übungen, 1; Integralgleichungen, 2; Mathematisches Seminar, 1 *g*. — **Lagally**: Höhere Mathematik II, 4, Übungen, 1; Vektorenrechnung, 3; Mathematisches Seminar, 1 *g*. — **Ludwig**: Darstellende Geometrie II, 2, Übungen, 3, Perspektive, mit gelegentlichen Übungen, 1; Synthetische Geometrie, mit Übungen, 3; Einführung in die Theorie der algebraischen Kurven, 2; Mathematisches Seminar: Über höhere Geometrie (mit Grübler), 1 *g*. — **Naetsch**: Analytische Geometrie 3; Elementare Algebra und Analysis, 2; Differential- und Integralrechnung, 4, Übungen, 1. — **Wieghardt**: Technische Mechanik: Graphische Statik, 3, Übungen, 2, Festigkeitslehre, 4. —

Universität Erlangen. Wiedemann: Experimentalphysik, 5; Physikalisches Anfängerpraktikum, 2;

Physikalisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **Reiger**: Theoretische Physik: Elektrizität, 4; Elektrotechnisches Praktikum, 3. — **Hartwig**: Astronomie und Astrophysik, 2; Erklärung der Einrichtungen der Sternwarte, tägl. außer Donnerstag; Astronomische Übungen, tägl. *g*. —

Fischer: Anorganische Chemie, 4; Praktische Übungen im chemischen Laboratorium (mit Henrich): a) Vollpraktikum, b) Analytisch-chemische Übungen, tägl. außer Sonnabend, Übungen für Mediziner, 4. — **Busch**: Organische Chemie, unter Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Pharmazie, 3; Chemische Technologie: Anorganische Großindustrie, mit Fabrikbesichtigungen, 3; Chemische Übungen, tägl. außer Sonnabend; Pharmazeutisch-chemische Übungen, tägl. außer Sonnabend; Übungen in der Untersuchung von Lebensmitteln, tägl. außer Sonnabend. — **Henrich**: Analytische Chemie II und Maßanalyse, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Chemie, 2. — **Scheibe**: Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie I, 1; Übungen in der technischen Gasanalyse, 2. —

Tietze: Elemente der Differential- und Integralrechnung, 2; Übungen zur Integralrechnung (mit Bilz), 2; Einführung in die analytische Geometrie und Vektorenrechnung, 4, Übungen, 1; Mathematisches Seminar (mit Haupt), 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, nach Verabredung, *g*. — **Haupt**: Funktionentheorie, 4; Ergänzungen und Übungen zur Reihenlehre, 2; Ausgewählte Kapitel der Analysis, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, *g*. — **Bilz**: Ausgewählte Kapitel der Elementarmathematik, mit Übungen, 2; Sphärische Trigonometrie, mit Übungen, 2; Politische Arithmetik II, mit Einschluß der Versicherungsmathematik, mit Übungen, 2. —

Universität Frankfurt a. M. **Wachsmuth**: Experimentalphysik I, 5; Elektrische Wellen (Fortsetzung): Anwendungen, 1; Repetitorium der Experimentalphysik II (mit Lertes), 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 6, für Fortgeschrittene, tägl.; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Gerlach), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung), 14tägig, 2. — **Madelung**: Mechanik, 4; Quantentheorie, 1. — **Gerlach**: Höhere Experimentalphysik: Elektromagnetische Strahlung, 3; Prinzipien der Physik, 1; Physikalisches Seminar, 2. — **Seddig**: Praktikum der wissenschaftlichen Photographie, 4 oder 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl.; Über optische Projektion und Übungen im Anstellen von physikalischen Vorlesungsversuchen, nach Verabredung. — **Déguisne**: Elektrische Wechselströme, 3; Elektrische Gleichstrommaschinen, 1; Kolloquium über die neuere Literatur der angewandten Physik (mit Dessauer), 14tägig, 2; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, tägl.; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Dessauer**: Einführung in die medizinische Physik II: Elektrizitätslehre, 2; Seminar für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten für Physiker und Mediziner, 14tägig, $1^1/_2$; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Linke**: Theoretische Meteorologie II, 2; Die Schwerkraft, 1; Meteorologisch-geophysikalische Übungen (mit Georgii), 2. — **Georgii**: Allgemeine Meteorologie, 2; Der motorlose Segelflug, 1. —

v. Braun: Allgemeine Chemie: Anorganischer Teil, 6; Chemische Tagesfragen, 1; Chemisches Kolloquium (mit Helferich, Sieverts, F. Hahn und Speyer), 14tägig, 2; Chemisches Seminar, 1; Chemisches Praktikum und Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, anorganische Abteilung (mit Sieverts und F. Hahn), tägl. außer Sonnabend, organische Abteilung (mit Helferich, F. Mayer und Speyer), tägl.; Chemisches Praktikum für Mediziner (mit Lorenz, Sieverts, Fraenkel und F. Hahn), 6. — **Lorenz**: Elektrochemie, 3; Physikalisch-chemisches Praktikum (mit Fraenkel und Magnus), tägl.; Wissenschaftliche Arbeiten (mit Fraenkel und Magnus), tägl.; Physiko-chemisches Kolloquium, 14tägig, 2. — **Fraenkel**: Phasenlehre, 2; Eisenhüttenkunde, 1; Metallographisches Praktikum, 3. — **Magnus**: Chemische Atomistik, 1. — **Sieverts**: Analytische Chemie II, nach Verabredung. — **F. Hahn**: Die Verbindungen höherer Ordnung, 2; Seminar über anorganische Chemie, 14tägig, 2. — **Helferich**: Chemie der aromatischen Verbindungen, $2^1/_2$. — **Speyer**: Chemie der Alkaloide II, mit besonderer Berücksichtigung der Opiumalkaloide, 1; Chemische Technologie I: Anorganische Prozesse mit Exkursionen, 2. — **Fester**: Chemische Technologie III: Organische Industriezweige, mit Exkursionen, 3. — **F. Mayer**: Der Steinkohlenteer und die Zwischenprodukte der Farbstoffherstellung, 2; Praktische Übungen in der Färberei der Textilfasern, 3. — **Popp**: Naturwissenschaftliche Kriminalistik I, 1. — **Mannich**: Pharmazeutische Chemie, organischer Teil, 3; Besprechung der Laboratoriumsarbeiten, 1; Pharmazeutisch-chemisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **Tillmans**: Die Chemie der animalischen Nahrungsmittel, mit Experimenten, 2; Praktikum der Nahrungsmittelchemie oder Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

Schoenflies: Mengenlehre, 4. — **Siegel**: Höhere Analysis I: Infinitesimalrechnung und analytische Geometrie, 5, Übungen, 1. — **Dehn**: Geometrie III: Differentialgeometrie und Grundlagen, 4; Über unendliche Prozesse (mit Epstein und Szasz), 2; Über die Anfänge der Infinitesimalrechnung (mit Epstein, Hellinger, Siegel), 2. — **Hellinger**: Funktionentheorie, 4; Vorträge über Galoissche Theorie (mit K. A. Reinhardt), 2. — **Szasz**: Ganze transzendente Funktionen, 3. — **K. A. Reinhardt**: Partielle Differentialgleichungen, 4. — **Epstein**: Geodäsie I, 4. — **Wissfeld**: Geodätische Übungen, 3. — **Brendel**: Praktische Astronomie, 3, Übungen, nach Verabredung. —

Bergakademie Freiberg. **Brion**: Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Ludewig), 2. — **Ludewig**: Radioaktives Praktikum, 3; Physikalisches Repetitorium, 1; Optik, 1. —

v. Walther: Chemie der Kohle, 2; Organisch-chemisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **Brunck**: Spezielle Chemie der Metalle mit Einschluß der qualitativen Analyse, 3; Quantitative Analyse, 2; Chemisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **Döring**: Chemische Technologie, 2; Salinenkunde und Kalisalzverarbeitung, 1; Eisenprobierkunde mit Vortrag, $^1/_2$ Tag; Technisch-chemische Gasanalyse, 2; Chemische Untersuchung von Grubenwettern, 2. —

Papperitz: Höhere Mathematik, 5; Mathematisches Praktikum, 1; Darstellende Geometrie, 2, Übungen, 2; Sphärische Trigonometrie, 1; Potentialtheorie, 1. — **Wandhoff**: Markscheidekunde und Geodäsie II, 3; Geographische Ortsbestimmung, 1, Übungen, 1; Instrumentenkunde II, 2; Sommermeßübungen I, 5, II, 4; Rechenübungen und Ausarbeitung der Vermessungen, 2; Plan- und Rißzeichnen, 2; Feldmeßübungen, nach Verabredung. —

Universität Gießen. **König**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4, Ergänzungen, 1 *g*; Physikalisches Praktikum (mit Uller und Cermak), 6 und 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Übungen in Demonstrationsversuchen und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben für Lehramtskandidaten (mit Cermak), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Fromme), 14tägig, 2. — **Fromme**: Thermodynamik, 2; Theoretisch-physikalische Übungen, 1; Elemente der Astronomie, mit praktischen Übungen, 2; Niedere Geodäsie, 3, Übungen, 3; Übungen im Feldmessen und Nivellieren, 3. — **Cermak**: Handfertigkeitspraktikum, 3; Radioaktivität, mit Experimenten (mit Uller), 1; Elektrotechnisches Praktikum, 2. — **Uller**: Einführung in die Fluglehre, 1. — **Jentzsch**: Geschichte der optischen Instrumente, 1. —

Elbs: Anorganische Experimentalchemie, 5; Che-

misches Praktikum (mit Brand und Meigen), tägl.; Chemische Übungen für Landwirte (mit Meigen), tägl. außer Sonnabend, für Mediziner und Veterinärmediziner (mit Brand), 5; Chemische Unterrichtsübungen für Lehramtskandidaten (mit Meigen), 14tägig, 2 g; Chemisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit Schaum, Brand und Meigen), 2; Pharmazeutisch-chemische und nahrungsmittelchemische Übungen (mit Brand und Meigen), tägl. — **Meigen**: Gasanalyse, 1; Chemisches Rechnen, 1; Seminar für analytische Chemie, 2. — **Brand**: Organische Farbstoffe, mit Demonstrationen, 2, Ergänzungen, 1; Seminar für organische Chemie, 1; Pharmazeutische Chemie II: Pharmazeutische Präparate, organischer Teil, 1¾; Seminar für pharmazeutische Chemie, 1. — **Schaum**: Einführung in die allgemeine und physikalische Chemie, 3; Besprechung wichtiger physikalisch-chemischer Fragen, 1; Chemisch-mikroskopische Übungen: Mikrochemie, Ultramikroskopie usw., 3; Physikalisch-chemische Übungen, 6 oder 3; Physikalisch-chemisches Praktikum, tägl. — **Stintzing**: Physikalisch-chemische Methoden, 2. — **Dede**: Ausgewählte Kapitel aus der Chemie der seltenen Erden, 1 g. — **Thomae**: Neuere chemische Patente, 1. —

Engel: Differential- und Integralrechnung, 4, Übungen, 1; Funktionentheorie, 4; Vorträge und Besprechungen: Über Transformationsgruppen, 2. — **Falckenberg**: Analytische Geometrie, 3, Übungen, 1; Darstellende Geometrie, 3, Übungen, 2. — **Maennchen**: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elementarmathematik I: Algebra, 3. — **Schlesinger**: Differentialgeometrie, 4; Übungen für mittlere Semester, 1; Vorträge und Besprechungen: Über automorphe Funktionen, 2. — **Fuhr**: Einführung in die Versicherungsrechnung, mit Übungen, 2. —

Universität Halle. **Mie**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Mathematische Ergänzungen, 2; Kleines physikalisches Praktikum, 2; Physikalische Übungen, 6; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten, tägl. — **Schmidt**: Theoretische Optik, 4; Übungspraktikum für angewandte Physik, 2; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 g. — **Herweg**: Ausgewählte Kapitel aus der Elektrizitätslehre, 1; Praktische Übungen aus den modernen Forschungsgebieten, 1. — **Wigand**: Die physikalischen Grundlagen der Luftfahrt, 1; Aerophysikalisches Praktikum: Meteorologie, Aerologie, atmosphärische Elektrizität und Strahlung, 2 g. —

Vorländer: Allgemeine Experimentalchemie II: Organische Chemie, 5; Besondere Abschnitte der anorganischen Chemie, 1 g; Übungen im chemischen Laboratorium (mit Weitz), tägl. außer Sonnabend, für Mediziner und Landwirte, 2 Halbtage. — **Tubandt**: Physikalische Chemie II, 2; Praktische Übungen in der Elektroanalyse, tägl. außer Sonnabend; Übungen und Anleitung zu selbständigen Arbeiten im physikalisch-chemischen und elektrochemischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend; Physikalisch-chemisches Praktikum, tägl. außer Sonnabend. — **Weitz**: Analytische Chemie, 3; Chemisches Kolloquium, 1 g; — **Schulze**: Darstellung und Prüfung der Arzneimittel, 2; Besprechung der Prüfungsmethoden des Arzneibuches, organischer Teil, 1 g; Chemisches Praktikum für Pharmazeuten, tägl. außer Sonnabend. — **Erdmann**: Chemische Technologie III: Verarbeitung organischer Rohstoffe, 2; Praktischer Kursus in Gasanalyse und Heizwertbestimmungen, 4; Praktische Übungen für angewandte Chemie, tägl. außer Sonnabend. —

Eberhard: Elemente der Zahlentheorie, 4; Mathematisches Kolloquium, 1 g. — **Jung**: Determinanten, 2; Differentialrechnung, mit Übungen, 5; Übungen im mathematischen Seminar, 2 g. — **Doetsch**: Analytische Geometrie der Ebene, 4, Übungen, 1; Graphische Statik, 2, Übungen, 1; Über die Laplace-Transformation, 1 g. — **Gutzmer**: Bestimmte Integrale und mechanische Quadratur, 2; Gewöhnliche Differentialgleichungen, 5; Übungen des Mathematischen Seminars, 14tägig, 2 g. — **Wangerin**: Differentialgeometrie: Theorie der Raumkurven und Flächen, 5. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Köln Dr. P. Finsler für Mathematik, an der Universität München Dr. H. Grimm für physikalische und anorganische Chemie, an der Technischen Hochschule Aachen Fräulein Dr. Ing. N. Bredt-Savelsberg für organische Chemie, an der Universität Wien Dr. Georg Weißenberger für Kolloidchemie und anorganische chemische Technologie.

Ernannt: Oberregierungsrat Professor Dr. Lenze zum Direktor der Chemisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin, Regierungsrat Dr. Rimarski zum Oberregierungsrat an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, Efisio Mameli zum Professor für allgemeine Chemie an der freien Universität Perugia, Dr. Benno Foresti zum Dozenten für allgemeine Chemie an der Universität Parma, der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Franz Hein zum a. o. Professor für anorganische Chemie ebenda, der Privatdozent an der Universität Würzburg Dr. Stephan Goldschmidt zum planmäßigen a.o. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der ord. Professor für Mineralogie an der Universität Turin Dr. Ferruccio Zambonini zum ord. Professor der allgemeinen Chemie an der Universität Neapel, der Direktor der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt in Adlershof Dr. Ing. Wilhelm Hoff zum planmäßigen a.o. Professor für Luftfahrt an der Technischen Hochschule Berlin, Professor B. Line Vanzetti zum a.o. Professor für allgemeine Chemie an der Universität Sassari, der a.o. Professor an der Universität Heidelberg Dr. Fr. Krafft zum ord. Honorarprofessor für Chemie ebenda.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Chemie an der Universität Berlin Dr. Erich Tiede die Dienstbezeichnung a.o. Professor.

Gestorben: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Darmstadt und Vorstand des chemischen Untersuchungsamtes für Nahrungs- und Genußmittel daselbst Dr. Heinrich Weller, der Professor der Chemie und Experimentalphilosophie an der Universität Cambridge England Sir James Dewar M. A., F. R. S., der Meteorologe Professor Dr. Nils Ekholm in Stockholm, der ord. Professor für Chemie am Technischen Institut in Chieti Giuseppe Siringo.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 8. 15. April 1923. Redaktionsschluß für No. 10 am 5. Mai 1923. 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Quantentheorie.

Von P. Debye.

1. Zerstreute Röntgenstrahlung zeigt bekanntlich Polarisation und ungleichmäßige Verteilung der Intensität auf die verschiedenen Richtungen im Raum. Berechnet man die von einem freien Elektron ausgehende Strahlung nach den Gesetzen der Elektrodynamik, so ist der theoretische Befund, wie J. J. Thomson zeigte, in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung. So wird die von Barkla beobachtete Polarisation durch die Rechnung wiedergegeben; auch wird in gleicher und entgegengesetzter Richtung des Primärstrahls mehr zerstreut als senkrecht dazu. Ist Θ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl, so folgt für die Winkelabhängigkeit der zerstreuten Intensität i_s die Formel

$$i_s \sim \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}.$$

Bei verhältnismäßig großer Wellenlänge der Primärstrahlung besteht aber zwischen beobachteter und berechneter Intensitätsverteilung ein wesentlicher Unterschied. Nach vorne ($\vartheta = 0$) wird praktisch sehr erheblich mehr gestrahlt als nach hinten ($\vartheta = \pi$). Es konnte gezeigt werden, daß dieser Effekt daher rührt, daß die Abstände der Elektronen im Atom voneinander von derselben Größenordnung sind, wie die Wellenlänge der bei solchen Versuchen benutzten Röntgenstrahlung. Infolgedessen interferieren die Sekundärstrahlen der Elektronen eines Atoms untereinander und es wird die Streuintensität bei mittlerer Wellenlänge rechnerisch für $\Theta = 0$ proportional z^2 und für $\Theta = \pi$ proportional z, wenn z die Elektronenzahl im Atom bedeutet[1]).

Geht man nun zu ganz kleinen Wellenlängen über, so sollte der Interferenzeffekt sich der Rechnung nach auf einen immer kleineren Winkelbereich in der Umgebung von $\Theta = 0$ zusammenziehen und die Intensität im übrigen Bereich durch die Thomsonsche Formel wiedergegeben werden. Alle Versuchsergebnisse mit kurzen Wellen stehen damit in Widerspruch. Im Folgenden möchte ich einige Überlegungen vorbringen, welche sich ausschließlich auf das Gebiet dieser kurzen Wellen beziehen.

Vier Punkte scheinen mir besonders beachtenswert:

1. Die Streustrahlung ist in Richtung der Primärstrahlung ($\Theta = 0$), wesentlich stärker als in entgegengesetzter Richtung ($\Theta = \pi$), im Gegensatz zu der rechnerisch ermittelten Proportionalität mit $(1 + \cos^2 \Theta)$.
2. Es scheint nunmehr sicher zu sein, daß die Streustrahlung in Richtung des Primärstrahls härter ist als in entgegengesetzter Richtung. Die Wellenlänge bleibt also nicht erhalten, wieder im Gegensatz zu den Ergebnissen der oben besprochenen Rechnungen.
3. Die Gesamtenergie der zerstreuten Strahlung sinkt unter dem der Thomsonschen Rechnung entsprechenden Grenzwerte. Dieser stand andererseits in Übereinstimmung mit dem von Barkla experimentell zu 0,2 ermittelten Verhältnis von Zerstreuungskoeffizient s zur Dichte ϱ unter der heute nicht mehr zu bezweifelnden Annahme, daß bei leichten Elementen die Elektronenzahl der Atomnummer gleich ist.
4. Jede Zerstreuung ist stets begleitet von einer Elektronenemission. Je kürzer die Wellenlänge wird, um so mehr scheinen die Elektronen in Richtung des Primärstrahls fortgeschleudert zu werden.

Die Versuche sind wohl nicht alle so eindeutig in ihren Ergebnissen, daß die Behauptungen 1 bis 4 in allen Einzelheiten als experimentell vollkommen sichergestellt gelten können. Immerhin habe ich in letzter Zeit aus einer Zusammenstellung von A. H. Compton[1]) den Eindruck gewonnen, daß sie mit großer

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915; vgl. auch die zusammenfassende Darstellung in den „Naturwissenschaften“ 1922, Heft 16.

1) Bulletin of the national research council, Vol. 4, Part. 2, Number 20, Oktober 1922 (National Academy of sciences, Washington D.C.). Ich möchte dahin auch verweisen für alle genauen Literaturangaben.

Wahrscheinlichkeit zutreffen. Ich will deshalb nicht länger zögern, eine Erklärung für diese Effekte mit Hilfe der Quantentheorie zur Diskussion zu stellen, welche sich mir vor längerer Zeit als möglich ergab.

2. Es sei angenommen, daß die klassische Elektrodynamik auch für die Berechnung der Streustrahlung eines freien durch Primärstrahlen angeregten Elektrons versagt und durch eine Quantenauffassung ersetzt werden muß. Im Speziellen gelte folgendes Bild. Die primäre Röntgenstrahlung der Frequenz ν_0 überträgt auf ein freies Elektron[1]) in einem Einzelprozeß die Energie $h\nu_0$. Diese Energie setzt sich quantitativ um, indem sie dazu dient, erstens einen Sekundärstrahl von der Frequenz ν und dem Energiebetrag $h\nu$ zu erzeugen und zweitens dem Elektron eine Geschwindigkeit v zu erteilen.

Die Sekundärstrahlung sei im Sinne von Einstein als „Nadelstrahlung" aufgefaßt. Auf Grund dieser Prämissen läßt sich jetzt ein sehr detailliertes Bild des Prozesses gewinnen, wenn man a) den Energiesatz und b) den Impulssatz auch auf diesem Gebiete als zutreffend annimmt. Die beiden Sätze sind ohne Zusatzhypothesen allein ausreichend.

Die Geschwindigkeiten der Elektronen werden vergleichbar werden mit der Lichtgeschwindigkeit c; wir rechnen deshalb mit den Formeln der Relativitätstheorie und haben dementsprechend für die Energie eines Elektrons mit der Ruhmasse m, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt

$$E = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right), \qquad (1)$$

wenn wie üblich

$$\beta = \frac{v}{c} \qquad (1')$$

gesetzt wird.

Für den (in Richtung der Geschwindigkeit gerichteten) Impuls I gilt

$$I = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}}. \qquad (2)$$

Die Anwendung des Energiesatzes liefert die erste Gleichung

$$h\nu_0 = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) + h\nu. \qquad (I)$$

Es sei nun angenommen, daß der Sekundärstrahl fortgeht unter einem Winkel Θ mit dem Primärstrahl, andererseits sei der Winkel, unter dem das Elektron fortgeschleudert wird, ϑ. Beide Richtungen mögen mit dem Primärstrahl in einer Ebene liegen. Die Anwendung des Impulssatzes liefert dann zwei Gleichungen, eine für die Impulskomponenten in Richtung des Primärstrahles und eine für die Komponenten senkrecht dazu. Sie lauten

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\vartheta + \frac{h\nu}{c}\cos\Theta, \qquad (II)$$

$$0 = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\vartheta + \frac{h\nu}{c}\sin\Theta, \qquad (III)$$

da bekanntlich eine Strahlungsenergie $u = h\nu$ einen Impuls u/c in ihrer Fortpflanzungsrichtung besitzt.

Eine Übersicht bekommt man am besten, indem man die folgenden dimensionslosen Größen einführt:

$$\mu = \frac{\nu}{\nu_0}, \qquad (3)$$

d. h. das Verhältnis der Sekundärfrequenz zur Primärfrequenz, und

$$x = \frac{mc^2}{h\nu_0}. \qquad (4)$$

Die Größe mc^2/h hat die Dimension einer Frequenz, welche mit N bezeichnet werden soll. Sie ergibt sich zahlenmäßig zu

$$N = 1{,}23 \cdot 10^{20}\frac{1}{\sec},$$

entsprechend einer Wellenlänge

$$\Lambda = 0{,}0243 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

und ist ihrer Definition nach universell.

Unter Einführung von μ und x nehmen die Grundgleichungen die Form an

$$1 - \mu = x\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right), \qquad (I')$$

$$1 - \mu\cos\Theta = x\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\vartheta, \qquad (II')$$

$$-\mu\sin\Theta = x\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\vartheta. \qquad (III')$$

Nach (4) entspricht $x = \infty$ der Primärfrequenz $\nu_0 = 0$ und $x = 0$ der Primärfrequenz $\nu_0 = \infty$.

Gibt es nun einen Sekundärstrahl in der Richtung Θ, so gestatten die drei Gleichungen (I'), (II'), (III') die Berechnung der drei Größen μ, β und ϑ. Bei gegebenem x, d. h. bei gegebener Wellenlänge der Primärstrahlung, folgt dann erstens aus μ nach (3) die Frequenz ν des Sekundärstrahls, zweitens aus β nach (1') die Geschwindigkeit v des sekundären Elektrons und drittens mit ϑ die Richtung, in der dieses Elektron fortgeschleudert wird.

3. Eine Übersicht über die Zusammenhänge gewinnt man etwa folgendermaßen. Aus (II') und (III') folgt durch Elimination von ϑ:

$$1 + \mu^2 - 2\mu\cos\Theta = x^2\frac{\beta^2}{1-\beta^2}$$

1) Über die Annahme „freier Elektronen" vgl. noch Abschnitt **4**.

und durch Einsetzen des hieraus ableitbaren Wertes von $1-\beta^2$ aus (I')

$$1+\frac{1-\mu}{x}=\sqrt{1+\frac{1+\mu^2-2\mu\cos\Theta}{x^2}}.$$

Quadriert man diese Gleichung und setzt

$$1+\mu^2-2\mu\cos\Theta=(1-\mu)^2+2\mu(1-\cos\Theta),$$

so ergibt sich

$$1-\mu=\frac{\mu}{x}(1-\cos\Theta)$$

oder

$$\mu=\frac{1}{1+\frac{1}{x}(1-\cos\Theta)}=\frac{1}{1+\frac{2}{x}\sin^2\frac{\Theta}{2}}. \quad (5)$$

Da $\mu=\frac{\nu}{\nu_0}$, so besagt (5), daß die Frequenz der Sekundärstrahlung stets kleiner ist als die Primärfrequenz, ausgenommen der Fall, daß der Sekundärstrahl die Fortsetzung des Primärstrahls bildet. Im übrigen wird die Verkleinerung der Frequenz umso erheblicher, je kleiner x ist, d. h. nach (4) je kleiner die Wellenlänge der Primärstrahlung ist. Der Effekt wird aber erst dann stark, wenn die primäre Wellenlänge λ vergleichbar mit oder kleiner als die universelle Wellenlänge Λ ist.

Die rechte Seite von (I') ist das Verhältnis der Energie des fortgeschleuderten Elektrons

$$E=mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)$$

zu der Energie des primären Quantums $h\nu_0$. Unter Benutzung von (5) folgt demnach

$$\left.\begin{aligned}\frac{E}{h\nu_0}&=x\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)=1-\mu=\\&=\frac{\frac{2}{x}\sin^2\frac{\Theta}{2}}{1+\frac{2}{x}\sin^2\frac{\Theta}{2}}\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

eine Formel, welche ohne weiteres die Energie des Sekundärelektrons liefert in Abhängigkeit von der Richtung des zugehörigen sekundären Röntgenstrahls. Bildet dieser Strahl die Fortsetzung des Primärstrahls ($\Theta=0$), so ist $E=0$; läuft er entgegengesetzt ($\Theta=\pi$), so ist E maximal, nämlich

$$E=\frac{1}{1+\frac{x}{2}}.$$

Je kleiner x, d. h. je kleiner die Wellenlänge des Primärstrahls, umso größer ist der Bruchteil des primären Strahlungsquantums, welcher sich im Elektronenstrahl wiederfindet, so daß sich mit abnehmender Wellenlänge eine immer größere Bevorzugung der Elektronenenergie vor der sekundären Strahlungsenergie einstellt.

Schließlich muß noch die Richtung der Geschwindigkeit des ausgelösten Elektrons bestimmt werden. Dividiert man (III') durch (II'), so kommt zunächst

$$\operatorname{tg}\vartheta=-\frac{\mu\sin\Theta}{1-\mu\cos\Theta},$$

wofür aber mit Rücksicht auf (5) auch geschrieben werden kann

$$\operatorname{tg}\vartheta=-\frac{x}{1+x}\frac{1}{\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}}. \quad (7)$$

Geht Θ von 0 bis π, so durchläuft die rechte Seite von (7) alle Werte von $-\infty$ bis 0. Da ϑ auf das Gebiet zwischen 0 und π beschränkt ist, so geht dieser Winkel gleichzeitig von $\pi/2$ bis π. Nun ist durch (6) nur β^2 und nicht β selbst bestimmt, so daß die Wahl des Vorzeichens noch frei steht. Sollen aber mit Werten von ϑ zwischen $\pi/2$ und π die Gleichungen (II') und (III') einzeln erfüllt werden, so wird dadurch die Wahl des negativen Zeichens für β bedingt. Das bedeutet, daß die Elektronen stets nach vorn geschleudert werden. Weicht aber die Richtung der sekundären Strahlung nach oben vom Primärstrahl ab, letzterer horizontal verlaufend gedacht, so fliegt das Elektron nach unten. Für lange Primärwellen (x groß) wird in der Grenze

$$\operatorname{tg}\vartheta=-\frac{1}{\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}},$$

somit einfach

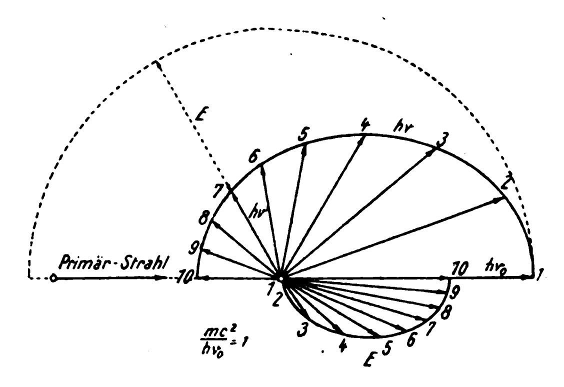
$$\vartheta=\frac{\pi}{2}+\frac{\Theta}{2}.$$

Je kleiner aber die primäre Wellenlänge wird, umso kleiner wird der Faktor $\frac{x}{1+x}$; außer für kleine Werte von Θ ist also dann die rechte Seite von (7) dauernd klein, d. h. ϑ stets nahe gleich π. Bei sehr harter Primärstrahlung werden also die Elektronen vorwiegend ungefähr in Richtung des Primärstrahls fortgeschleudert. In Fig. 1 sind die theoretischen Verhältnisse dargestellt für den Fall $x=1$, d. h. für

$$\lambda_0=\Lambda=0{,}0243\cdot10^{-8}\,\text{cm}.$$

Die obere Hälfte der Figur zeigt einen gestrichelten Halbkreis mit dem Radius $h\nu_0$, außerdem sind eine Reihe von Pfeilen gezeichnet, begrenzt durch eine ausgezogene Kurve. Die Länge derselben gibt die Größe des sekundären





Strahlungsquantums $h\nu$ an, gemäß (5)[1]. Das Stück vom Radius zwischen dieser Kurve und dem Kreis gibt den jeweiligen Absolutwert der Energie E des Elektrons, da $h\nu$ und E sich gemäß dem Energiesatz (vgl. (6)) zu $h\nu_0$ ergänzen müssen. Die untere Hälfte der Figur enthält eine Reihe von Pfeilen, ebenfalls durch eine ausgezogene Kurve begrenzt. Diese Pfeile stellen durch ihre Länge den jeweiligen Betrag der Elektronenenergie E dar und weisen in Richtung der Geschwindigkeit des Elektrons. Sowohl die Pfeile des Strahlenquantums $h\nu$, wie die Pfeile für E sind numeriert, so daß zusammengehörige mit der gleichen Nummer versehen sind. Ihre Richtung ist nach (7) berechnet. Man sieht, wie die untern Pfeile auf einem Winkelbereich von 90° beschränkt bleiben, während die Richtung des sekundären Strahlungsquantums einen Bereich von 180° überstreicht.

4. Die unter **3** angegebenen Folgerungen decken sich qualitativ mit dem ersten, zweiten und letzten der eingangs hervorgehobenen Punkte. Früher schien mir die geforderte Frequenzänderung zu groß, verlangt doch (5) etwa bei einer Primärwellenlänge $\lambda_0 = 0{,}708$ Å und unter einem Beobachtungswinkel von 90° schon ein Frequenzverhältnis

$$\mu = \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{1}{1+\frac{1}{x}} \cong 1 - \frac{1}{x} + \ldots = 1 - 0{,}0330.$$

Nun gibt aber Compton[2]) an durch direkte Beobachtung bei $\lambda_0 = 0{,}708$ (Molybdän K_α) an der Streustrahlung von Graphit unter 90° gegen den Primärstrahl eine Wellenlängenvergrößerung von 3,4 Proz. festgestellt zu haben. Das deckt sich mit dem berechneten Werte von μ. Im übrigen führt er selber zur Berechnung dieses Effektes die Formel an

$$\frac{\nu}{\nu_0} = 1 - \frac{h}{mc\lambda_0},$$

von welcher er berichtet, daß sie auf Grund des Dopplerprinzips erschlossen werden kann; sie deckt sich mit der oben für $\mu = \frac{\nu}{\nu_0}$ angegebenen Entwicklung. Auch jetzt noch ist aber die Frage nicht geklärt, ob und wie sich diese Frequenzänderung äußert bei der Kristallreflexion, ob insbesondere die Winkel aufeinander folgender Reflexionen steigender Ordnung etwas von jenem Effekte erkennen lassen.

Die Gesamtheit der Messungen über Kristallreflexion macht den Eindruck, als ob von der in Frage stehenden Frequenzänderung nichts zu bemerken ist. Es wird somit von wesentlichem Interesse die Comptonsche Beobachtung mit jenen Messungen zu konfrontieren und festzustellen, ob hier tatsächlich zwei ganz verschiedene Effekte vorliegen.

Die Orientierung der vorhergehenden Überlegungen gegenüber dem bekannten Einsteinschen Ansatze für den lichtelektrischen Effekt

$$E = h\nu_0$$

ist ebenfalls von Interesse. Dieser Ansatz ist für einen Prozeß zwischen der Strahlung und einem einzelnen freien Elektron nicht anwendbar. Wäre nämlich im Sinne dieser Gleichung ein etwa in Richtung des Primärstrahls fortgeschleudertes Elektron entstanden auf Kosten der Strahlungsenergie $h\nu_0$, und wäre kein sonstiger Effekt vorhanden, so hätte man (bei konstanter Masse m)

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu_0,$$

d. h. es wäre ein Impuls erzeugt im Betrage

$$mv = \sqrt{2mh\nu_0}.$$

Dafür wäre mit der Strahlung der Impuls

$$\frac{h\nu_0}{c}$$

verschwunden. Diese beiden Beträge kompensieren sich im allgemeinen durchaus nicht. Für Lichtwellen und nicht sehr harte Röntgenstrahlen wäre der erzeugte Impuls größer als der verschwundene. Man hätte also einen Widerspruch mit dem Impulssatz. Die Einsteinsche Gleichung ist aber in jenen Gebieten praktisch zutreffend, man muß also schließen, daß die Verbindung des Elektrons mit dem Atom hier eine Rolle spielt. Infolge dieser Bindung kann auch der Atomrumpf Impuls aufnehmen und dann ist eine Kompensation möglich; der kleine

1) Wie (5) zeigt, ist die Kurve eine Ellipse, in deren linken Brennpunkt das Strahlungszentrum liegt. Die horizontale und vertikale Halbachse sind bzw.

$$a = h\nu_0 \frac{x+1}{x+2} \text{ und } b = h\nu_0 \sqrt{\frac{x}{x+2}},$$

der Mittelpunkt der Ellipse ist um $\frac{h\nu_0}{1+x}$ vom Strahlungszentrum entfernt.

2) l. c. S. 19.

mit der Strahlung verschwundene Impuls $\frac{h\nu_0}{c}$ erscheint als Differenz der in entgegengesetzter Richtung gerichteten Impulse von Elektron und Atomrumpf, ohne daß die Energie des Elektrons merklich unter $h\nu_0$ zu sinken braucht. Bei völlig freiem Elektron wurde die Kompensation oben erreicht durch die gleichzeitige Aussendung einer sekundären Nadelstrahlung. In diesem Falle findet, wie (6) zeigt, eine gänzliche Übertragung des Strahlungsquantums auf das Elektron nur in der Grenze für unendlich kleine Wellenlänge statt. Es sprechen nun Anzeichen dafür, daß der gewöhnliche lichtelektrische Effekt im Sinne von Einstein, bei dem die inneren Kräfte im Atom, wie eben gezeigt, von mitbestimmendem Einfluß sind, mit abnehmender Wellenlänge der Primärstrahlung immer mehr durch einen Effekt der oben besprochenen Art ersetzt wird, bei dem das Elektron angenähert frei ist und die inneren Kräfte keine Rolle mehr spielen. Dabei sollte dieser Übergang bei umso größerer Wellenlänge auftreten, je kleiner das Atomgewicht des bestrahlten Körpers ist, da mit abnehmendem Atomgewicht auch die Kräfte im Innern des Atoms kleiner werden.

5. Das dritte der eingangs hervorgehobenen Versuchsergebnisse ist bisher noch nicht zur Sprache gekommen. Im Sinne der bisherigen Quantentheorie kann diese Intensitätsfrage nur gelöst werden durch eine Angabe über die Wahrscheinlichkeit eines Einzelprozesses. In unserm Falle ist die Wahrscheinlichkeit dafür anzugeben, daß bei gegebener Intensität i der Primärstrahlung ein Sekundärstrahl entsteht, welcher in einem Raumwinkelbereich $d\Omega$ zeigt, dessen Mittellinie mit der Primärrichtung einen Winkel Θ einschließt. Stützt man sich nun auf das Korrespondenzprinzip, d. h. verlangt man, daß in der Grenze für lange Wellen die Ergebnisse der Elektrodynamik Gültigkeit besitzen, dann muß für jene Wahrscheinlichkeit der Ansatz gelten

$$\text{const.}\, i\, \frac{1+\cos^2\Theta}{2}\, d\Omega,$$

wobei const. die Konstante der Thomsonschen Formel ist.

Auf dem Gebiete der Optik hat Bohr sich damit beholfen, daß er postulierte: der für unendlich lange Wellen gültige Wahrscheinlichkeitsansatz soll auch noch mit genügender Genauigkeit im optischen Gebiete gelten. Tut man das auch hier, dann wird nach (5) die zerstreute Energie eines Elektrons proportional

$$\int_0^\pi \frac{1+\cos^2\Theta}{2} \frac{\sin\Theta\, d\Theta}{1+\frac{1}{x}(1-\cos\Theta)},$$

während sie in der Grenze für lange Wellen ($x=\infty$) proportional ist dem Integral:

$$\int_0^\pi \frac{1+\cos^2\Theta}{2} \sin\Theta\, d\Theta.$$

Das Verhältnis dieser beiden Integrale ist der Faktor f, mit dem der Grenzwert für die Zerstreuung multipliziert werden muß, um den wirklichen Wert bei einer beliebigen Wellenlänge λ_0 zu finden. Der Faktor f ist eine Funktion von

$$x = \frac{mc^2}{h\nu_0} = \frac{\lambda_0}{\Lambda}.$$

Die Ausrechnung ergibt

$$f(x) = \frac{3}{4} x^3 \left\{\left(1+\frac{2}{x}+\frac{2}{x^2}\right)\ln\left(1+\frac{1}{x}\right) - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{x}\left(1+\frac{3}{2}\frac{1}{x}\right)\right\}. \quad (8)$$

Für große Werte von x wird

$$f(x) = 1 - \frac{7}{16}\cdot\frac{1}{x} + \ldots;$$

für kleine Werte von x hat man

$$f(x) = \frac{3}{2} x \left[\ln\frac{1}{x} - \frac{3}{4} + \ldots\right].$$

Bei $\lambda_0 = 0$ ist also der Faktor $f = 0$, er wächst dann mit steigender Wellenlänge und erreicht den Wert 1 bei $\lambda_0 = \infty$. Die wesentliche Veränderlichkeit von f ist natürlich auf ein Gebiet konzentriert in der Umgebung von

$$\lambda_0 = \Lambda = 0{,}0234\ \text{Å}.$$

Die Theorie verlangt also tatsächlich eine unter dem elektrodynamischen Grenzwerte bis auf 0 herabsinkende Zerstreuung. Es muß aber bemerkt werden, daß die Verminderung der Zerstreuung in dieser Darstellung Hand in Hand geht mit einer gleichzeitig stattfindenden Vermehrung der Elektronenenergie, so zwar, daß beide Effekte zusammen bei jeder Wellenlänge im Energiebetrage dem elektrodynamischen Grenzwerte entsprechen. Wird einwandfrei festgestellt, daß auch der Gesamtbetrag Streustrahlung und Elektronenenergie bei harten Strahlen unter jenem Grenzwerte sinkt, dann wäre das mit Rücksicht auf die Verbesserung der beim Korrespondenzprinzip angewandten Extrapolation (von $\lambda_0 = \infty$ aus) von ganz besonderem Interesse, da auf diesem Gebiete noch große Unklarheit herrscht. Daß das Korrespondenzprinzip ähnlich benutzt werden kann, um auch in der Quantendarstellung die Polari-

sationsverhältnisse zu beschreiben, sei nur kurz erwähnt.

Zum Schlusse möchte ich hervorheben, daß ich die vorstehenden Überlegungen nicht anders aufgefaßt wissen möchte, als ein Versuch aus den beiden Annahmen: „Quanten" und „Nadelstrahlung" zunächst einmal möglichst detaillierte Schlüsse zu ziehen unter alleiniger Benutzung möglichst allgemeiner Gesetze: „Energiesatz" und „Impulssatz". Imdem nun an Hand der Erfahrung charakteristische Abweichungen von jenem Schema aufgedeckt werden, dürfen wir vielleicht hoffen, einen tieferen Einblick in die Quantengesetze zu erlangen, insbesondere was ihren Zusammenhang mit der Wellenoptik betrifft.

Zürich, 10. März 1923.

(Eingegangen 14. März 1923.)

Saitenelektrometer neuer Form.

Von C. W. Lutz.

Das Saitenprinzip hat sich in der elektrischen Meßtechnik so bewährt, daß es sich wohl verlohnt, seine konstruktive Durchführung weiterhin zu verbessern und zu vereinfachen. Nach zahlreichen Versuchen und Prüfung verschiedener Probekonstruktionen, welch letztere die Firma Edelmann in München in entgegenkommender Weise nach meinen Wünschen ausführte, ist schließlich eine neue Form des Saitenelektrometers[1]) entstanden, die folgende Neuerungen aufweist.

Die Saite ist nicht wie bei der älteren Form an beiden Enden starr festgehalten, sondern an einem Ende nachgiebig und elastisch befestigt. Diese Befestigungsart wurde schon von Ader[2]) bei seinem Saitengalvanometer, von J. Elster und H. Geitel[3]) sowie von Th. Wulf[4]) in verschiedenen Ausführungen bei ihren bekannten Fadenelektrometern verwendet. Die Eigentümlichkeit meiner Anordnung besteht darin, daß die Saite, genau so wie früher, in einer leicht löslichen Verbindung mit dem Elektrometer steht und zusammen mit der elastischen Befestigung herausgenommen werden kann. Das Auswechseln der Saiten kann daher der Beobachter jederzeit selbst besorgen und braucht nicht erst das ganze Instrument zu diesem Zwecke dem Fabrikanten einzuschicken. Das ist gewiß von Vorteil; denn dadurch läßt sich eine zerrissene Saite sogleich durch eine neue aus einem Vorrat ersetzen. Auch kann die unbeschädigte Saite, wenn erwünscht, vorübergehend aus dem Elektrometer entfernt werden, um etwa den oberen Isolator gründlich zu reinigen, oder um dafür Saiten aus anderem Material oder von anderer Dicke einzusetzen. Auf Reisen lassen sich Ersatzsaiten mitführen, so daß ein Schaden sofort an Ort und Stelle behoben werden kann.

Des weiteren wurden noch folgende hauptsächliche Verbesserungen durchgeführt. Jede Schneide ist für sich in weiten Grenzen mikrometrisch verstellbar, eine Anordnung, die ich schon beim ersten Modell meines Saitenelektrometers[1]) verwendete. Alle Zuleitungsklemmen sind am Kopfe des Instrumentes angeordnet, so daß sich die verschiedenen Schaltungen durch kurze Drähte einfach und übersichtlich ausführen lassen. Die Mikrometerschraube zur Regulierung der Saitenspannung ist ebenfalls oben angebracht, sie steht bequem zur Hand, ihre Teilung sieht nach vorne und ist daher gut ablesbar. Das Innere des Instrumentes ist leicht zugänglich, wodurch etwaige Störungen erkannt und behoben werden können. Endlich wurden besondere Vorkehrungen zur Unterdrückung von störenden Temperatureinflüssen getroffen. Durch die Gesamtheit dieser konstruktiven Änderungen konnte die Handhabung des Elektrometers vereinfacht, seine Empfindlichkeit vergrößert, sein Meßbereich erweitert und seine Kapazität noch mehr herabgedrückt werden, wie aus den folgenden Darlegungen ersichtlich wird.

Saitenmaterial.

Nach meinen Erfahrungen eignet sich für Elektrometersaiten Platin am besten.

Metallisierte Quarzsaiten sind wohl leichter und darum etwas besser gedämpft, aber viel weniger dauerhaft. Auch haben sie keine ganz glatte Oberfläche, wodurch die Schärfe der Ablesung beeinträchtigt wird. Bei raschen Bewegungen wird der metallische Überzug mechanisch zerstört; aber auch ganz von selbst verlieren versilberte Quarzsaiten mit der Zeit ihre Leitfähigkeit, ein Mangel, über den schon öfters geklagt wurde[2]). Es rührt dies wahrscheinlich von einer allmählichen Sinterung der feinsten

1) C. W. Lutz, diese Zeitschr. **9**, 100 u. 642, 1908; **13**, 954, 1912.
2) Ader, Compt. rend. **124**, 1440, 1897; Elektrotechn. Zeitschr. **18**, 561, 1897 (Ref. mit Abb.).
3) J. Elster u. H. Geitel, diese Zeitschr. **10**, 664, 1909.
4) Th. Wulf, diese Zeitschr. **15**, 250, 1914.

1) C. W. Lutz, Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss. (math.-phys. Kl.) **37**, 61, 1907.
2) M. Gildemeister, Zeitschr. f. biolog. Technik u. Methodik **3**, 51, 1915. Auch die Firma Edelmann hat die gleichen Erfahrungen gemacht.

amorphen Metallteilchen her, wie V. Kohlschütter[1]) am Spiegelsilber nachwies.

Aluminiumsaiten genügender Länge und Feinheit sind schwer herzustellen und wenig haltbar.

Dagegen sind Platindrähte von ca. 2 μ Dicke ganz vorzüglich geeignet. Bei nur einigermaßen vorsichtiger Behandlung, wozu im folgenden noch Anleitung gegeben wird, sind sie von unbegrenzter Haltbarkeit. Die Dämpfung solch dünner Saiten ist bei mäßiger Spannung völlig aperiodisch. Bei solchen Registrierungen, wo es gerade darauf ankommt, läßt sich durch entsprechende Wahl der Hilfsladung oder des Schneidenabstandes immer erreichen, daß jede gewünschte Empfindlichkeit bei mäßig gespannter und damit aperiodisch gedämpfter Saite zustande kommt. In den meisten Fällen und besonders bei Augenablesung kommt aber die kaum merklich geringere Dämpfung der Platinsaite gar nicht in Betracht, denn die Einstellung erfolgt immer rasch, nicht zu nahe der labilen Lage sogar augenblicklich. Aus diesen Gründen verwende ich für das nachstehend beschriebene Elektrometer ausschließlich Platinsaiten von ca. 2 μ Dicke und 6 cm Länge; jedoch können jederzeit auch Saiten aus anderem Material eingesetzt werden.

Beschreibung des Elektrometers.

Das Prinzip ist dasselbe geblieben. In einem elektrischen Felde zwischen 2 schneidenförmigen Elektroden ist ein sehr dünner Metalldraht, die Saite, isoliert ausgespannt. Die Durchbiegung dieses Drahtes durch die elektrischen Kräfte wird mit dem Mikroskop abgemessen.

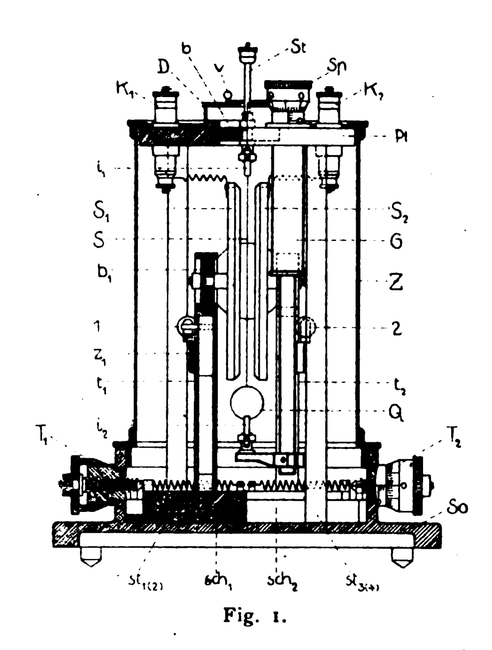


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt das Saitenelektrometer im Längsschnitt, Fig. 2 in photographischer Ansicht. Es besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, einem äußeren Teil, dem zylindrischen Gehäuse Z mit Mikroskop M sowie Beleuchtungsspiegel B (Fig. 2) und einem inneren Teil, der sich auf

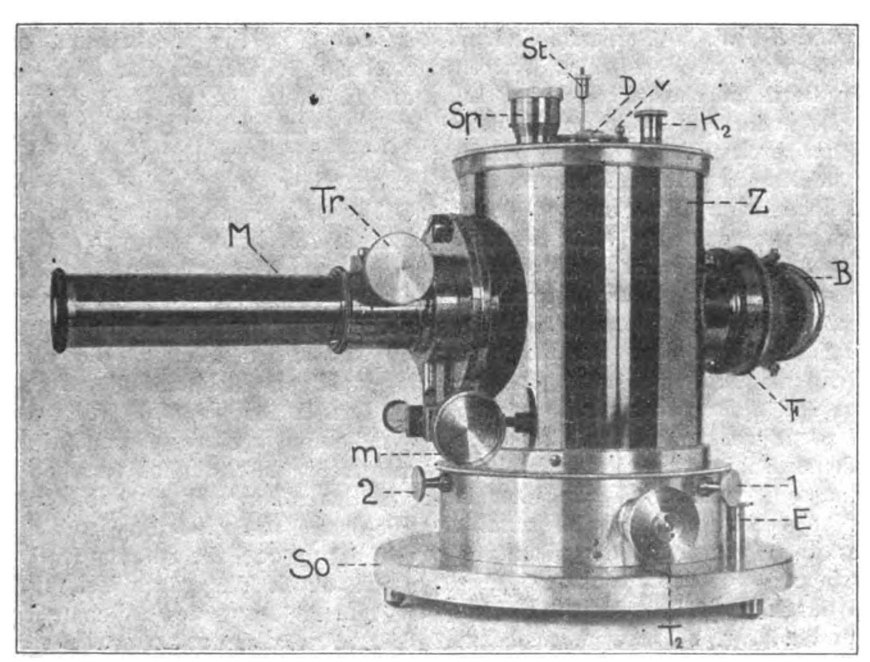


Fig. 2.

1) V. Kohlschütter, Liebigs Ann. d. Chem. **387**, 141, 1912.

dem schalenförmigen Sockel *So* aufbaut. Nach Abschrauben des Mikroskopes und Entfernung der 3 Befestigungsschrauben 1, 2, 3 (3 ist in Fig. 2 nicht sichtbar) läßt sich das Gehäuse nach oben abziehen, so daß das Innere des Instrumentes von allen Seiten her frei zugänglich wird.

Am Grunde des Sockels *So* aus Magnalium (Fig. 1) sind 4 kräftige Stahlstützen $st_1 \cdots st_4$ befestigt, die oben eine runde Platte *Pl*, ebenfalls aus Magnalium tragen. In der Mitte dieser Platte ist die Bernsteinscheibe *b* eingelassen, welche den oberen Befestigungsstift i_1 der Saite *S* trägt und elektrisch isoliert. Das untere Saitenende ist an der isolierten Quarzdrahtschleife *Q* befestigt, die in einem Stift i_2 eingekittet ist, der von dem galgenförmigen Träger *G* (in Fig. 1 stark ausgezogen) gehalten wird. Durch Hineinschrauben der Spannschraube *Sp* kann der Träger *G* mikrometrisch verlängert und dadurch die Saite gespannt, durch Herausschrauben verkürzt und die Saite gelockert werden. Die elastische Quarzdrahtschleife ermöglicht ein sehr langsames und gleichmäßiges Anspannen der Saite. Erst nach über ein Dutzend vollen Trommelumdrehungen ist sie ganz gespannt. Ein Hubbegrenzer verhindert eine allzu starke Anspannung oder Lockerung. Die Teilung am Kopfe der Spannschraube läßt die Stärke der Saitenspannung ersehen und ermöglicht auch eine genaue Wiedereinstellung einer einmal gewählten Anspannung.

Links und rechts der Saite steht je eine Schneide S_1 und S_2, die in Bernsteinscheiben wie b_1 isoliert gelagert sind. Die brillenförmigen Fassungen der Bernsteinscheiben sind an den Trägern t_1 und t_2 befestigt, die auf 2 Schlitten sch_1 und sch_2 aufgeschraubt sind. Die beiden Mikrometerschrauben mit geteilten Trommeln T_1 und T_2 ermöglichen eine Feinverstellung jeder Schneide für sich von außen her. Der Abstand jeder Schneide von der Saite läßt sich an den Trommeln T_1 und T_2 auf $^1/_{10}$ mm genau ablesen. Aus später zu besprechenden Gründen ist der Hub der Schneiden durch Anschläge so begrenzt, daß sie nicht näher als auf 3 mm an die Saite heran und nicht weiter als bis 10 mm von ihr weg bewegt werden können. Um auch bei größten Saitenausschlägen stets scharfe Bilder im Mikroskop zu erhalten, läßt sich jede Schneide um einen Zapfen wie z_1 drehen, also parallel zu sich selbst nach vorwärts oder rückwärts aus der Mittelebene herausschwenken. Diese Drehung wird durch je ein Paar kleiner Fingerschrauben 1 und 2 (Fig. 1) besorgt, nachdem das Gehäuse abgenommen worden ist. In welchem Sinne gedreht werden muß, läßt sich unschwer aus der Verschiebung des Mikroskopes beurteilen, die zur Scharfeinstellung des bei großen Ausschlägen etwa unscharf gewordenen Saitenbildes nötig ist. Im allgemeinen ist ein Verschwenken der Schneiden nur nach Einziehen einer neuen Saite notwendig. Die Zuleitung zu den Schneiden geschieht durch 2 in Bernstein gefaßte, also isolierte Klemmen K_1 und K_2, die innen durch gelockte feine Drähte mit den Schneiden verbunden sind.

Zur Aufladung der Saite dient die Stecksonde *St*, die frei durch ein Loch des Staubdeckels *D* hindurchgeht. Bei Nichtgebrauch des Elektrometers wird die Sonde abgezogen und die Öffnung im Deckel durch den kleinen Vorreiber *v* verschlossen, um ein Verstauben des oberen Isolators zu verhindern. Schwerere Körper, wie Kondensatorplatten, Zerstreuungskörper usw. können auch anstatt aufgesteckt auf das vorragende 4 mm-Gewinde der oberen Saitenbefestigung aufgeschraubt werden. An Stelle des Staubdeckels *D* kann dann das Gehäuse irgendeines Apparates oder ein Metallrohr zwecks elektrostatischen Schutzes einer längeren Zuleitung aufgeschraubt werden. Mit Klemme *E* wird geerdet.

Um Wärmeeinflüsse möglichst unschädlich zu machen, sind verschiedene Vorkehrungen getroffen. Der Träger *G* der unteren Saitenbefestigung (Fig. 1) ragt frei von der Deckplatte *Pl* herab, damit seine geradlinige Längenänderung infolge Temperaturschwankungen nirgends durch Reibung behindert wird. Zum Zwecke der Temperaturkompensation ist sein unterer Teil aus Nickelstahl gefertigt. Um störende Wirkungen der Wärmestrahlung zu unterdrücken, ist das zylindrische Gehäuse *Z* außen vernickelt und liegt nirgends an der Deckplatte *Pl* an. Durch ein elastisches Zwischenmittel unter dem oben übergreifenden Rand des Gehäuses *Z* ist trotzdem für einen völlig winddichten Abschluß gesorgt. Damit ist erreicht, daß durch Verzerrungen des Gehäuses infolge einseitiger Wärmebestrahlung keine Spannungen auf die inneren Teile des Instrumentes übertragen werden können, die erfahrungsgemäß leicht Empfindlichkeitsänderungen verursachen.

Das Mikroskop *M* (Fig. 2) wird durch den Trieb *Tr* eingestellt und durch die Mikrometerschraube *m* seitlich verschoben. Im Okular sitzt das schon früher abgebildete Mikrometer[1]) mit doppelter Bezifferung, 50 Teile nach rechts und links, 100 Teile durchlaufend, dessen Längsstrich durch die ganze Teilung eine äußerst scharfe Ablesung des Saitenausschlages ermöglicht. Am geeignetsten erwies sich Zeiß-Optik und zwar, wenn es auf große Empfindlichkeit

1) Diese Zeitschr. 13, 957, 1912.

ankommt, das Achromatobjektiv A mit dem orthoskopischen Okular $f = 9$ mm (285 fache Vergrößerung) und wenn besonders weiter Meßbereich nötig ist, zum selben Okular das Achromat aa oder a_3.

Das Elektrometer kann auch zum Projizieren und Registrieren verwendet werden, wobei gleich das Mikroskop selbst als Projektionskopf dient. Zur Beleuchtung beim Registrieren hat sich die von E. v. Angerer[1]) angegebene Vorrichtung, ein geradfadiges $3^1/_2$ Volt-Glühlämpchen mit Zeißschem Spezialobjektiv bewährt. Lämpchen und Objektiv sind in einer Zentrierdose gefaßt, die an Stelle des Spiegels B und des Verschlußfensters F an der Rückseite des Elektrometers eingesetzt werden kann.

Zum Herausnehmen oder Einziehen einer Saite dient die Edelmannsche Einziehklammer oder Einziehbüchse[2]). Das Elektrometer wird hierzu nach Entfernung des Gehäuses horizontal gelegt, die Schneiden ganz zurückgeschraubt und die Saite von rückwärts her eingeführt. Das Einziehen bietet keine besonderen Schwierigkeiten, zumal die elastische Quarzdrahtschleife selbst größere nicht beabsichtigte Zerrungen unschädlich macht.

Schaltungsweisen.

Das eben beschriebene Instrument läßt sich in verschiedenen Schaltungen verwenden, genau so wie das Quadrantelektrometer (R. Jaeger[3])) oder wie die eingangs erwähnten Einfadenelektrometer. Als Vorzug gegenüber der älteren Form erweist sich hier besonders die Verstellbarkeit jeder einzelnen Schneide für sich innerhalb weiter Grenzen. Da ich die verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten bereits früher eingehend beschrieben habe, seien hier nur kurz die geeignetsten Schaltungen zusammengestellt und die dazu gehörigen Konstanten beigefügt.

A. Schaltungen ohne Hilfsladung.

1. Doppelschaltung. Die Saite wird mit einer Schneide leitend verbunden und beide zusammen auf das zu messende Potential aufgeladen. Die andere Schneide wird dauernd geerdet. Kleinste meßbare Spannung 1 Volt. Meßbereich bis ca. 1000 Volt. Kapazität 9 cm.

2. Influenzschaltung. Beide Schneiden werden dauernd geerdet. Das zu messende Potential wird an die isolierte Saite angelegt, die dadurch von der näher stehenden Schneide durch Influenz angezogen wird. Kleinste meßbare Spannung 2 Volt. Meßbereich bis ca. 1000 Volt. Kapazität im Minimum $1^1/_2$ cm. Durch Heranrücken der Schneiden vom größten zum kleinsten Abstand wächst die Kapazität um 3 Proz.

3. Differentialschaltung. Soll lediglich die Differenz zweier Potentiale gemessen werden, so wird das größere Potential an die Saite und die damit verbundene eine Schneide angelegt, das kleine an die isolierte andere Schneide.

Empfindlichkeit und Meßbereich lassen sich durch Änderung der Saitenspannung und des Schneidenabstandes in weiten Grenzen verändern, so daß mit diesen Schaltungen Potentiale von wenigen Volt bis ca. 1000 Volt gemessen werden können, wo die Selbstentladung dieser dünnen Saiten beginnt. Die Eichkurven haben eine flachgestreckte, bei mäßiger Saitenspannung größtenteils fast geradlinige Form.

Wird erst oberhalb einer bestimmten Potentialstufe eine möglichst große Empfindlichkeit gewünscht, etwa zur Messung des Sättigungsstromes, so verwendet man die Influenzschaltung und stellt beide Schneiden nahezu gleich weit von der Saite entfernt ein. Die Anfangsempfindlichkeit ist dann gering. Soll dagegen möglichst gleichmäßige Empfindlichkeit über die ganze Okularskala hinweg bestehen, so wird bei Influenzschaltung die eine Schneide weit abgerückt oder die Doppelschaltung verwendet.

Falls nicht mindestens eine Schneide näher an der Saite steht als das Objektiv A (ca. 9 mm), so wird die Saite bei größeren Ausschlägen zu diesem hingezogen. Die Saitenbilder werden dann unscharf und lassen sich auch durch Verschwenkung der Schneiden nicht mehr scharf bekommen. In diesem Falle muß ein Objektiv mit größerem freiem Objektabstand, etwa das Achromat aa oder a_3 verwendet werden.

Die angegebenen Kapazitätswerte gelten für das Elektrometer ohne Zuleitungssonde. Mit Staubdeckel und Sonde sind sie um ca. 1 cm größer. Wo kleine Kapazität verlangt wird, ist stets die Influenzschaltung zu wählen.

Hier sei gleich erwähnt, daß bei zu starker Aufladung des Elektrometers und großer Nähe der Schneiden die Saite an eine Schneide anspringen und wohl auch dort festkleben kann. Sie nimmt dadurch keinen Schaden, wenn nur dafür gesorgt ist, daß sie bei diesem Kurzschluß nicht durchschmilzt. Um das zu verhüten, muß bei Verwendung einer stromliefernden Batterie, etwa der zur Eichung und Hilfsladung sehr geeigneten kleinen Bornhäuser-Akkumulatoren (Akkumulatorenfabrik „Varta"), ein hoher Wider-

1) E. v. Angerer, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **42**, 2, 1922.
2) M. Edelmann, diese Zeitschr. **7**, 117, 1906.
3) R. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **37**, 5, 1917.

stand vorgeschaltet werden, am einfachsten ein Bleistiftstrich auf einem ca. 3 cm langen Hartgummileistchen. Die angeklebte Saite wird fast stets durch die Erschütterung und den Luftzug beim Öffnen des Gehäuses von selbst wieder frei. Bei hartnäckigem Kleben kann sie mit Hilfe einer einfachen Vorrichtung wieder losgemacht werden. Ein etwa 1 cm langes, dünnes und weiches Pinselhaar wird an ein Holzstäbchen, das als Griff dient, angeklebt. Mit der Spitze des Haares kann dann die Saite ganz gefahrlos von der Klebestelle weggezogen werden. Mit derselben Vorrichtung lassen sich auch Staubfasern, die sich zuweilen beim Öffnen des Gehäuses in staubigen Räumen an die Saite anhängen, leicht wieder entfernen.

B. Schaltungen mit Hilfsladung.

1. Saitenschaltung. Die Schneiden werden auf gleiche Abstände von der Saite eingestellt und mit einer Hilfsbatterie auf entgegengesetzt gleiches Potential[1]) geladen. Das zu messende Potential wird an die Saite angelegt. Durch Kommutieren des unbekannten Potentials oder der Hilfsladung läßt sich die Ablesegenauigkeit verdoppeln. Größte Empfindlichkeit 1 Skalenteil = 0,001 Volt. Meßbereich bei Proportionalität zwischen Potential und Saitenausschlag über die ganze Okularskala hinweg bis ca. 70 Volt. Kapazität $1^1/_2$ cm.

2. Schneidenschaltung. Die Hilfsladung wird an die Saite angelegt, eine der beiden gleich weit von der Saite abstehenden Schneiden dauernd geerdet, die andere auf das zu messende Potential geladen. Kommutieren wie oben. Empfindlichkeit und Meßbereich wie bei 1. Kapazität $7^1/_2$ cm.

3. Nullschaltung. Die Hilfsladung wird an die eine Schneide angelegt, die andere wird dauernd geerdet, ebenso zunächst auch die Saite. Es entsteht dadurch ein konstanter Ausschlag. Beim Auftreten einer Ladung an der Saite ändert sich dieser Ausschlag.

Auch bei diesen Schaltungen können Empfindlichkeit und Meßbereich durch verschiedene Wahl der Hilfsladung, der Schneidenabstände und der Saitenspannung in weitem Bereich verändert werden, so daß sich damit Potentiale von 0,001 Volt bis zu mehreren 100 Volt messen lassen. Wo kleine Kapazität erforderlich ist, empfiehlt sich besonders die Saitenschaltung.

1) Über die genaue Halbierung einer Hilfsladung siehe F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 11. Aufl., 1910, S. 592.

Bei Verwendung von Hilfsladungen besteht anfänglich genaue Proportionalität zwischen Potential und Saitenausschlag. Nähert sich die Saite den Schneiden mehr und mehr, so wachsen die Ausschläge beschleunigt an und schließlich wird die Saite labil und springt zu einer Schneide hin. Damit nun der Bereich der Proportionalität zum mindesten die ganze Okularskala umfaßt, dürfen die Schneiden nicht zu nahe an die Saite herangeführt werden. Je größer die Hilfsladung und je kleiner die Saitenspannung ist, desto weiter müssen die Schneiden abstehen. So sollen sie bei ± 50 Volt Schneidenladung (Saitenschaltung) mindestens je 4 mm von der Saite entfernt sein. Durch Entspannung der Saite kann dann die Empfindlichkeit bis auf 1 Skalenteil = 0,003 Volt gesteigert werden. Bei ± 150 Volt Hilfsladung sollen die Schneidenabstände mindestens je 7 mm betragen, wobei sich noch eine Höchstempfindlichkeit von 1 Skalenteil = 0,001 Volt erreichen läßt. Größere Hilfsladungen standen mir nicht zur Verfügung. Wahrscheinlich ließe sich durch weitere Erhöhung der Hilfspotentiale die Empfindlichkeit noch etwas steigern. Ein besonderer elektrostatischer Schutz ist selbst bei den größten Empfindlichkeiten nicht nötig.

Bei kleinen Hilfsladungen lassen sich auch höhere Potentiale nach Größe und Vorzeichen messen. So können bei ± 10 Volt Schneidenladung Potentiale bis ca. 70 Volt gemessen werden, wobei noch über den ganzen Okularmaßstab hinweg Proportionalität zwischen Potential und Saitenausschlag besteht. Verzichtet man darauf, so lassen sich durch stärkere Anspannung der Saite oder weitere Verminderung der Hilfsladung Potentiale von mehreren 100 Volt messen. In diesem Falle muß eine vollständige Eichkurve aufgenommen werden. Bei sehr schwachen elektrischen Feldern (unter ± 10 Volt Schneidenladung) und großen Schneidenabständen ist auch hier ein Objektiv mit größerem freiem Objektabstand zu nehmen.

Der gesamte Meßbereich des Elektrometers erstreckt sich also über 6 Zehnerpotenzen.

Das Instrument wird von der Firma M. Th. Edelmann in München hergestellt.

München, Erdphysikalische Warte b. d. Sternwarte.

(Eingegangen 25. März 1923.)



Das Verhalten von langsamen Elektronen in Edelgasen.

Von F. Zwicky.

Das Verhalten von langsamen freien Elektronen gegenüber Gasatomen ist in einigen schönen experimentellen Arbeiten besonders von J. S. Townsend[1]), L. B. Loeb[2]), H. F. Mayer[3]), C. Ramsauer[4]) und G. Hertz[5]) geklärt worden. Für die gefundenen Resultate wird im folgenden eine theoretische Deutung gegeben, und zwar vorläufig mit Beschränkung auf Edelgase, d. h. ohne Berücksichtigung der Elektronenaffinität. Wir halten uns wesentlich an die Versuche von C. Ramsauer, bei welchen im Prinzip etwa folgendes gemessen wird. Man denke sich einen Raum, begrenzt von zwei parallelen Platten, welche zwei gleiche Bohrungen tragen, deren Verbindungslinie senkrecht zu den Platten steht (siehe Fig. 1). Man schießt nun einmal Elektronen durch die beiden Blenden, wenn im Zwischenraum ein Vakuum vorhanden ist, ein anderes Mal bei einer bestimmten Gasfüllung desselben. Im zweiten Falle wird der Bruchteil der hinter der zweiten Blende aufgefangenen Elektronen zu der Anzahl, welche die vordere Blende passierten, kleiner sein als im ersten Falle. Die experimentelle Anordnung ist bei Ramsauer so getroffen, daß man nur Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit durchschießt und das Verhältnis der durch beide Blenden durchgegangenen Elektronen mit und ohne Gasfüllung bestimmt. Als Wirkungsquerschnitt q der Moleküle bezeichnet man folgendes. Man denkt sich die vorhandenen wirklichen Moleküle ersetzt durch gleich viele ruhende starre Kugeln, die aber kein Kraftfeld um sich herum besitzen sollen. Diese Kugeln wählt man so groß, daß sie aus dem durch die Blenden begrenzten Elektronenstrahl gleich viele Elektronen aussondern wie die wirklichen Moleküle. Ihr Querschnitt ist dann der sogenannte „Wirkungsquerschnitt q" der letzteren. Dieses q ist nun als Funktion der Elektronengeschwindigkeit v gemessen worden. Für Edelgase hat sich ergeben, daß bei großen v ungefähre Übereinstimmung zwischen q und dem gaskinetischen Querschnitt besteht. Dies gilt für v-Werte, die etwa einer durchlaufenen Spannung von 40 Volt entsprechen. Bei noch größeren Geschwindigkeiten würde wohl q kleiner werden, da die Elektronen dann durch die Atome fahren, wobei diese eventuell zertrümmert werden können. Dieses Gebiet fällt aber außerhalb des Bereiches unserer Betrachtung. Mit abnehmender Geschwindigkeit nimmt q zu bis zu einem gewissen Maximum, um dann für noch kleinere v wieder zu kleineren Werten überzugehen, entsprechend den Kurven R der Fig. 2 u. 3, welche von Ramsauer gemessen worden sind. Argon macht insofern eine interessante Ausnahme, als bei ihm der Wirkungsquerschnitt für Geschwindigkeiten in der Nähe von 1 Volt sogar auf ungefähr den zehnten Teil des gaskinetischen sinkt.

Der Elementareffekt, den wir unseren Überlegungen zugrunde legen, ist die Ablenkung, die ein freies Elektron erfährt, wenn es an einem Gasatom vorbeifliegt. Vorausgesetzt, daß man den wirklichen Bau der Atome kennen würde, so wäre die Berechnung der genannten Ablenkung ein ganz bestimmtes Problem, dessen Behandlung nach allgemeinen Grundsätzen versucht werden könnte. Von einer derartigen Lösung der Aufgabe sind wir aber heute noch weit entfernt. Wir müssen uns begnügen, das Atom durch gewisse universelle Eigenschaften zu charakterisieren, die dann dem makroskopischen Verhalten der Substanzen quantitativ möglichst gut anzupassen sind. In diesem Sinne untersuchen wir die Ablenkung von Elektronen gegenüber folgenden Typen von Atomen, welche sukzessive bessere Näherungen an das wirkliche Verhalten bedeuten.

a) Die Atome wirken als starre Kugeln. In diesem Falle wird der oben definierte Wirkungsquerschnitt konstant, d. h. von der Geschwindigkeit der Elektronen unabhängig sein, solange diese bedeutend größer ist als die thermische Bewegung der Atome. Dies trifft bei den genannten Versuchen natürlich zu. Elektronen, welche eine Potentialdifferenz

$$V = 1 \text{ Volt} = \frac{1}{300}\, es$$

durchlaufen haben, besitzen bereits eine Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} = 1{,}5 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}^{-1}$$

(Mit $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}\, es$ und $m = 0{,}9 \cdot 10^{-27}\, gr$ bezeichnen wir Ladung und Masse des Elektrons.) Die leichtesten Atome erreichen aber bei gewöhnlicher Temperatur höchstens eine solche von $2 \cdot 10^5$ cm/sec^{-1}. Eine Abhängigkeit der freien Weglänge oder des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit tritt also unter diesen Umständen nicht auf. Eine solche würde sich erst zeigen bei gleicher Größenordnung von Atom- und Elektronenbewegung. Der Fall

1) J. S. Townsend u. V. A. Bailey, Phil. Mag., Dec. 1921 u. March 1922.
2) L. B. Loeb, Phys. Review. 1922.
3) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921.
4) C. Ramsauer, diese Zeitschr. **21**, 576, 1920 u. **22**, 613, 1921; Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921.
5) G. Hertz, Proceedings of Amsterdam academy. 1922.

starrer Atome erfordert demnach keine weitere Diskussion.

b) Die Atome seien polarisierbar. Sie nehmen im elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ ein elektrisches Moment von der Größe

$$\alpha \mathfrak{E}$$

an. Diese Annahme hat sich bekanntlich in der Theorie der Dielektrika bei den Dispersionserscheinungen und neuerdings bei der Behandlung der Probleme der Zustandsgleichung von Gasen sehr bewährt. In unserm Fall führt sie zu einem mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit wachsenden Wirkungsquerschnitt.

c) Unter b haben wir so getan, als ob die nicht polarisierten Atome kein Feld um sich herum besäßen. Das ist natürlich nicht richtig, da sie aus einzelnen elektrischen Ladungen aufgebaut sind. Wir werden daher das Molekül jetzt als elektrisches System in gewohnter Weise als Dipol, Quadrupol usw. zu charakterisieren haben, wie es von der Behandlung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der Zustandsgleichung her bekannt ist. Bei Edelgasen spielt im allgemeinen der Quadrupol die Hauptrolle. Für einen solchen ergibt sich rein dimensionsmäßig als Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts q von der Elektronengeschwindigkeit v die Gleichung

$$q^3 v^4 = \text{const.}$$

d) Die in b und c behandelten Ablenkungen führen zu einem monotonen Anstieg von q mit kleiner werdendem v. Wir haben also die Wirkung eines Atoms auf ein freies Elektron noch nicht genügend genau erfaßt, um die Versuchsresultate darstellen zu können. Das rührt daher, daß wir das vom Atom erzeugte elektrische Feld als ein statisches betrachtet haben. In Wirklichkeit sind aber die Atome dynamische Systeme, welche in ihrer Umgebung Wechselfelder erzeugen. Es wird nun in diesem Abschnitt gezeigt, daß infolge der auftretenden Phasenbeziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Elektrons und der Periode der Schwingungen im Feld, eine Verkleinerung der Ablenkungen mit abnehmenden v zustande kommen kann. Dieser Effekt ist bis zu einem gewissen Grade universell. Unter speziellen Voraussetzungen ist er aber auch imstande, die Sonderstellung von Argon in bezug auf den Wirkungsquerschnitt bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten zu erklären.

Allgemein möchte ich noch bemerken, daß es auf Grund der hier gegebenen Ausführungen möglich scheint, die Versuchsergebnisse zu deuten, ohne annehmen zu müssen, daß Elektronen in das Innere der Gasatome eindringen. Überlegungen, welche von der letzteren Voraussetzung ausgehen, sind z. B. von F. Hund[1]) angestellt worden, haben aber bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Was die Quantentheorie anbetrifft, so haben wir von derselben bei unseren Betrachtungen keinen direkten Gebrauch gemacht. Das heißt aber nicht, daß sie dabei keine Rolle spielen könnte. Unsere Absicht ging dahin, mit den Gesetzen der klassischen Mechanik so weit als möglich zu gelangen. Wir haben also die Elektronenbahnen nach diesen Gesetzen bestimmt, eine Vorarbeit, die auf alle Fälle geleistet werden muß. Nach den Quantenregeln wären dann eventuell hinterher gewisse Gruppen von Bahnen auszuschließen. Doch werden wir davon in dieser Arbeit keinen Gebrauch machen,

Wir wollen noch kurz andeuten, wie man aus den Ablenkungen, die ein freies Elektron durch Gasatome erfährt, auf deren Wirkungsquerschnitt im Sinne der Einleitung schließt. In Fig. 1 seien B_1, B_2 die beiden rechteckigen Blenden. Ein Koordinatensystem (x, y, z) mit dem Nullpunkt o im Zentrum von B_2 habe die gezeichnete Lage. Ein Atom liege z. B. im Punkt

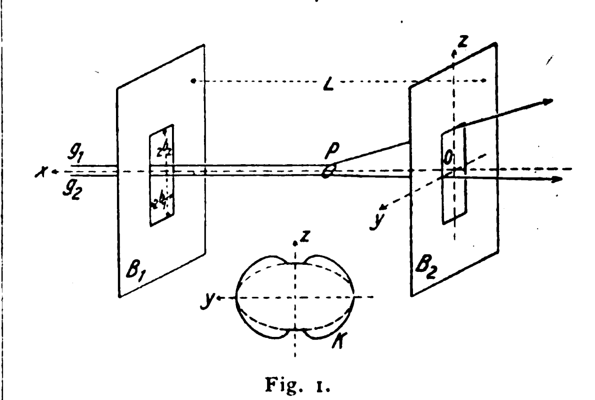


Fig. 1.

P (x, o, o). Ein freies Elektron fliege auf einer Geraden $g \parallel x$ im Abstand a von x auf das Atom los, bei welchem es abgelenkt wird. Fährt das Elektron genügend nahe am Atom vorbei, so erfährt es nach unseren Vorstellungen so starke Ablenkungen, daß es die zweite Blende B_2 nicht mehr passieren kann. Den kritischen Wert von a, bei welchem das eintrifft, könnte man etwa als den Wirkungsradius bezeichnen, den das Atom in dieser Ebene (g, x) zeigt. Für verschiedene Ebenen (g, x) wird a, infolge der Unsymmetrie des Atomkraftfeldes, sowie der Blenden, verschiedene Werte annehmen. Im Falle polarisierbarer Moleküle kann a als Funktion der Richtung (in einer Ebene parallel y, z) streng berechnet werden. Man erhält so eine Kurve, wie sie in obiger Figur mit der Be-

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. 13, 241, 1923.

zeichnung K eingetragen ist und deren Fläche als Wirkungsquerschnitt q des Atoms in P anzusprechen ist. Zum experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitt der Atome gelangt man nun leicht in folgender Weise. Experimentell wurde bei so kleinen Drucken gearbeitet, daß Mehrfachablenkungen nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Das ist auch daraus ersichtlich, daß sich die (q, v)-Kurve als in weiten Grenzen vom Gasdruck unabhängig ergab. Wir erhalten also den gesuchten mittleren Wirkungsquerschnitt q, indem wir die q aller einzelnen in Frage kommenden Atome summieren und dann durch die Anzahl derselben dividieren. Bedeuten $2b_1$, $2b_2$ und L Breite, Höhe und Abstand der Blenden, so liegt das Atom mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beliebigen Punkten des Parallelflachs

$$x = 0 - L, \quad y = -b_1 + b_1, \quad z = -b_2 + b_2.$$

Da unsere Mitteilung nur orientierenden Charakter hat, werden wir uns zwei Vereinfachungen erlauben. Einmal bilden wir den Mittelwert $\bar{q}$ so, daß wir annehmen, die Atome in einer Ebene $x = \text{const}$ verhalten sich wie diejenigen auf der x-Achse selbst. Dann werden wir auch die komplizierte Randkurve von q durch eine Ellipse ersetzen, deren beide Halbachsen mit den beiden extremsten Werten von a in der (x, y)- und der (x, z)-Ebene übereinstimmen. Den Fehler, den man dabei begeht, kann man leicht abschätzen. Er ist am größten an der Stelle $x = L$. In Fig. 1 ist gerade für diesen Fall ($2b_1 = 1$ mm, $2b_2 = 8$ mm, $L = 25$ mm) der Wirkungsquerschnitt K mit der entsprechenden Ellipse (punktiert) gezeichnet. An der Stelle $x = 0$ ist der Fehler null, da dann der Wirkungsquerschnitt (immer im Falle polarisierbarer Moleküle) ein Kreis ist. Daraus kann man schließen, daß der Gesamtfehler etwa 10 bis 20 Proz. betragen wird. Bei den Versuchen von Ramsauer liegen die Verhältnisse noch etwas komplizierter, indem die Elektronen infolge eines angelegten Magnetfeldes sich auf Kreisen bewegen. Für diesen Fall ist der Übergang von der Einzelablenkung zum experimentell gefundenen Wirkungsquerschnitt noch etwas verwickelter. Darauf gehen wir aber in dieser Arbeit nicht genauer ein, sondern benutzen die oben beschriebene Näherungsrechnung.

Wir gehen über zur quantitativen Fassung der einzelnen im vorigen angedeuteten Effekte.

§ 1. Polarisierbare Moleküle.

Das Gasmolekül nimmt im elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ einen elektrischen Dipol von der Größe $\alpha\mathfrak{E}$ an. Seine potentielle Energie gegenüber dem Feld ist also gleich

$$-\frac{\alpha}{2}\mathfrak{E}^2,$$

wie man leicht ausrechnet. Liegt nun ein Gasmolekül im Abstand r von einem freien Elektron, so befindet es sich im Feld

$$|\mathfrak{E}| = \frac{e}{r^2}.$$

Die gegenseitige Energie von Molekül und Elektron ist also

$$u = -\frac{\alpha}{2}\frac{e^2}{r^4}.$$

Die Kraft K auf das Elektron, welche die Richtung von r hat, ergibt sich durch Differentiation von u nach r

$$K_r = -\frac{\partial u}{\partial r} = -2\alpha\frac{e^2}{r^5}.$$

Was nun die Berechnung der Ablenkung eines am Molekül vorbeifahrenden Elektrons anbetrifft, so genügt es, dieselbe in erster Näherung durchzuführen, falls man nur auf einige Prozent genau rechnen will. Wie wir nachher noch streng beweisen wollen, ist es gerechtfertigt, bei kleinen Ablenkungen folgendermaßen zu verfahren. Das kräftefreie Elektron soll sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit v auf einer Geraden g bewegen, welche vom festliegenden Atom den senkrechten Abstand a habe. Wir bestimmen nun die Impulsänderung in einem Kraftfeld so, als ob am Elektron dieselben Kräfte angreifen, wie wenn es sich auch in diesem Fall noch geradlinig bewegen würde. Wir denken uns ein Koordinatensystem $(0, X, Y, Z)$ so gelegt, daß der Nullpunkt 0 mit dem Atom zusammenfällt. Z schneide g normal, Y sei parallel g und X normal auf Y und Z. Wie leicht einzusehen ist, erfährt das Elektron eine Impulsänderung, die nur eine Komponente $m\dot{Z}$ in Richtung von Z besitzt. Dieselbe kann sofort aus der Bewegungsgleichung bestimmt werden. Es ist

$$m\ddot{Z} = K_z,$$

(Zeitliche Ableitungen bezeichnen wir durch übergesetzte Punkte.)

$$K_z = K_r \cos\beta = -2\alpha\frac{e^3}{r^5}\frac{a}{r},$$

wenn β der Winkel ist, den a mit dem Fahrstrahl r vom Atom zum Elektron bildet. Daraus folgt die ganze Geschwindigkeitsänderung in der Z-Richtung

$$[\dot{Z}]_{-\infty}^{+\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{K_z}{m}\,dt = -\frac{2\alpha e^2}{m}a\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dt}{r^6}.$$

Wählen wir den Nullpunkt der Zeit so, daß für $t = 0$ auch $\beta = 0$ ist, so wird

$$r^2 = a^2 + v^2 t^2,$$

$$[\dot{Z}] = -\frac{2\alpha e^2}{m} a \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(a^2 + v^2 t^2)^3}.$$

Nach Auswertung des Integrals findet man

$$[\dot{Z}] = -\frac{3\pi\alpha e^2}{4 m a^4 v}.$$

Das ergibt für kleine $\Delta\varphi = \left|\frac{[\dot{z}]}{v}\right|$ den Ausdruck

$$\Delta\varphi = \frac{3\pi\alpha e^2}{4 m a^4 v^2}. \tag{1}$$

Bei konstant gehaltenen Ablenkungswinkeln $\Delta\varphi$, d. h. bei gleichen Blendenverhältnissen stehen also a und v zueinander in der Beziehung

$$a^2 v = \text{const.}$$

Auf den Wirkungsquerschnitt umgedeutet, ergibt das den Zusammenhang

$$q v = \text{const.} \tag{2}$$

Eine solche Hyperbel (H) haben wir in Fig. 2 neben der experimentell gefundenen Kurve von Ramsauer[1]) für Helium (R) eingetragen. Wie man sieht, wird der aufsteigende Ast dadurch gut wiedergegeben.

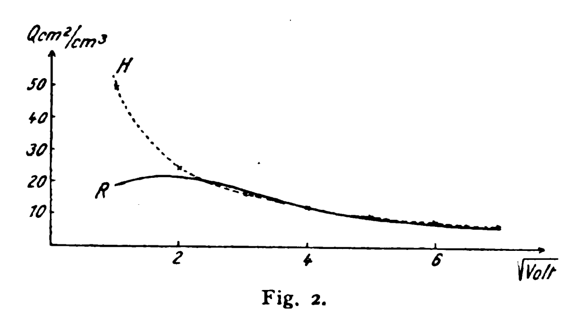


Fig. 2.

Statt der Geschwindigkeit v ist auf der Abszissenachse die dazu proportionale Wurzel aus derjenigen Voltzahl angegeben, die das Elektron durchlaufen müßte, um die Geschwindigkeit v zu erhalten.

Um zu prüfen, ob wir mit unseren Überlegungen auch quantitativ auf dem richtigen Wege sind, wollen wir durch Vergleich unseres Resultats mit den Versuchswerten bei Helium die Konstante α dieses Gases berechnen. Wir greifen auf die Fig. 1 zurück und berechnen zuerst die große Halbachse der Ellipse, durch welche wir nach den früheren Ausführungen den Wirkungsquerschnitt ersetzen. Ein Elektron, das in der (x, y)-Ebene an einem Atom bei $P(x, 0, 0)$ vorbeifährt, darf höchstens um

$$\Delta\varphi = \operatorname{arctg}\frac{b_1}{x} \sim \frac{b_1}{x}$$

abgelenkt werden, falls es noch durch B_2 gelangen soll. Durch Vergleich mit (1) ergibt sich also für a_y näherungsweise

$$a_y = \sqrt[4]{\frac{3\pi\alpha e^2 x}{4 m v^2 b_1}}. \tag{3}$$

Die zulässigen Ablenkungen in der (x, z)-Ebene lassen sich durch die Näherungsformel (1) nicht gut berechnen, da sie verhältnismäßig groß sind. Schon in der größten Entfernung $x = L = 25$ mm von B_2 ist für die z-Richtung die zulässige Ablenkung

$$\Delta\varphi = \operatorname{arctg}\frac{b_2}{L} = \operatorname{arctg}\frac{4}{25}.$$

Die genaue Rechnung wird zeigen, daß der Wirkungsradius a_z bei $V = 16$ Volt ungefähr mit dem Radius a_0 der von den Elektronenbahnen ausgefüllten Kugel übereinstimmt, wenn wir den Querschnitt πa_0^2 derselben mit dem experimentell gefundenen Wirkungsquerschnitt bei großen v identifizieren. Überschlagsweise erhalten wir also

$$q = \pi a_0 a_y.$$

Da die Verteilung der Atome eine gleichmäßige ist, erhalten wir den gesuchten Mittelwert $\bar{q}$ des Wirkungsquerschnitts der zwischen B_1 und B_2 liegenden Moleküle nach der Formel

$$\bar{q} = \frac{\int_0^L q\,dx}{\int_0^L dx} = \frac{4}{5}\sqrt[4]{\frac{3\cdot\pi\cdot\alpha\cdot e^2\cdot L}{4\cdot m\cdot v^2\cdot b_1}}. \tag{3a}$$

Aus (3a) wollen wir durch Einsetzen der experimentellen Daten die Konstante α für Helium berechnen. Es ist noch zu setzen

$$\frac{m v^2}{2} = eV.$$

Bei $V = 16$ Volt hat Ramsauer für den gesamten Wirkungsquerschnitt Q der Atome in 1 cm³ von 1 mm Hg gefunden

$$Q_{He} = 13\ \text{cm}^2/\text{cm}^3.$$

Daraus erhält man für $\bar{q}$, welches sich auf das einzelne Atom bezieht,

$$\bar{q} = \frac{760\cdot 22400}{N} Q,$$

wo $N = 6{,}06\cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Für den a_0 entsprechenden Querschnitt Q_0 entnimmt man der Fig. 2 den Wert

$$Q_0 \sim 7\ \text{cm}^2/\text{cm}^3,$$

woraus man findet

$$a_0 = 0{,}8\cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Mit Hilfe dieser Zahlen und den früher angegebenen Größen b_1, L usw. folgt aus Gleichung (3)

1) Die im folgenden benutzten Kurven von Helium und Argon sind der Arbeit von C. Ramsauer, diese Zeitschr. 22, 614, 1921 entnommen. Q bedeutet wie dort den gesamten Wirkungsquerschnitt der Atome eines cm³-Gas bei 1 mm Hg-Druck.

$$a_{He} = 2{,}2 \cdot 10^{-25}.$$

Aus der Optik ist die Molekularrefraktion P_0 von Helium bekannt

$$P_0 = 0{,}52 \text{ cm}^{-3}.$$

Dabei ist

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N \alpha.$$

Die Optik liefert demnach

$$\alpha_{He} = 2{,}04 \cdot 10^{-25}.$$

Die Übereinstimmung der beiden, auf ganz verschiedenen Wegen gewonnenen Werte für α ist also eine sehr gute.

Bei Argon ist es nicht möglich, mit der bis jetzt ausgeführten Anschauung allein durchzukommen, wie im nächsten Paragraph gezeigt wird. q wächst hier mit abnehmendem v bedeutend stärker an, als das bei einer Hyperbel der Fall ist. Experimentell sind die Verhältnisse noch bei Neon untersucht. Dieses Gas zeigt aber ein so wenig ausgeprägtes Wachsen von q, daß wir dasselbe nicht gut mit der Theorie vergleichen können, um quantitative Schlüsse daraus zu ziehen. Immerhin ist zu bemerken, daß entsprechend dem größern Wert $\alpha_{Ne} = 4{,}1 \cdot 10^{-25}$ das Anwachsen von q schon bei größeren v erfolgt, als bei Helium, wie es auch aus der Theorie folgt.

Um den Gültigkeitsbereich der Formel (1) streng abzugrenzen, geben wir jetzt noch die exakte Lösung des Problems. Die Herleitung derselben ist sehr einfach, wenn man die Bahnkurve in Polarkoordinaten r, φ berechnet. Das ablenkende Atom liege bei $r = 0$. s sei die Bogenlänge auf der Bahnkurve von einem willkürlichen Nullpunkt aus gemessen. Dann ist

$$ds^2 = r^2 d\varphi^2 + dr^2,$$

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = v^2 = r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2.$$

Es gilt weiter der Flächensatz

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = c.$$

Besitzt das Elektron in unendlicher Entfernung vom Atom die Geschwindigkeit $|\mathfrak{v}| = v_\infty$, so hat die Konstante c den Wert

$$c = a v_\infty.$$

a bedeutet wie immer den senkrechten Abstand, der vom Atom auf $\mathfrak{v}$ gefällt werden kann. Durch Kombination der gefundenen zwei Beziehungen folgt

$$v^2 = \frac{c^2}{r^2} + \left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 \frac{c^2}{r^4}.$$

Wir benutzen noch den Energiesatz

$$m\frac{v^2}{2} + \Phi = \frac{m v_\infty^2}{2}.$$

Für die potentielle Energie stellten wir schon früher den Ausdruck

$$\Phi = -\frac{\alpha}{2}\frac{e^2}{r^4}$$

auf. Setzen wir Φ und v^2 in die Energiegleichung ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 = r^4 \frac{v_\infty^2}{c^2} - r^2 + \frac{\alpha e^2}{m c^2},$$

oder, indem wir noch die Konstante c durch $a v_\infty$ ersetzen

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 &= \frac{1}{a^2}\left[r^4 - a^2 r^2 + \frac{\alpha e^2}{m v_\infty^2}\right],\\ &= \frac{1}{a^2}(r^2 - \varrho_0^2)(r^2 - \varrho_1^2).\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Dabei sind ϱ_0 und ϱ_1 folgende Größen

$$\varrho_0^2 = \frac{a^2}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - \frac{\alpha e^2}{m v_\infty^2}},$$

$$\varrho_1^2 = \frac{a^2}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{2} - \frac{\alpha e^2}{m v_\infty^2}}.$$

ϱ_0 ist der Radius einer Kreisbahn, auf welcher sich das Elektron mit der Gesamtenergie $m\frac{v_\infty^2}{2}$ um das Atom bewegen kann. ϱ_1 ist die Periheldistanz der zweiten möglichen Bahn, welche zwei Asymptoten besitzt. Für den Fall, daß der Radikand in den obigen Formeln negativ wird, erhalten wir eine Spiralbahn, auf welcher das Elektron theoretisch gegen das Zentrum des Atoms hinfahren würde. Uns interessieren natürlich nur die Asymptotenbahnen. Der gesuchte Ablenkungswinkel ist gleich dem Winkel $\Delta\varphi$, den die beiden Asymptoten miteinander bilden. Es ergibt sich unmittelbar durch Integration aus Gleichung (4)

$$\pi + \Delta\varphi = 2a \int_{\varrho_1}^{\infty} \frac{dr}{\sqrt{(r^2 - \varrho_0^2)(r^2 - \varrho_1^2)}}.$$

Setzen wir $\frac{\varrho_1}{r} = z$, so wird

$$\pi + \Delta\varphi = \frac{2a}{\varrho_1}\int_0^1 \frac{dz}{\sqrt{(1 - z^2)(1 - k^2 z^2)}} = \frac{2a}{\varrho_1} K. \quad (5)$$

K ist ein vollständiges elliptisches Integral erster Gattung vom Modul

$$k = \frac{\varrho_0}{\varrho_1}.$$

Die Funktion K läßt sich nach dem Modul k in eine Reihe entwickeln

$$\frac{2}{\pi}K = 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 k^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}\right)^2 k^4 + \ldots$$

Man verifiziert nun leicht, daß das früher ge-

gebene Resultat das erste Glied in dieser Entwicklung für $\Delta\varphi$ darstellt. Es ist nämlich

$$k^2 = \frac{\frac{a^2}{2} - \sqrt{\frac{a^4}{4} - \frac{\alpha e^2}{m v_\infty^2}}}{\frac{a^2}{2} + \sqrt{\frac{a^4}{4} - \frac{\alpha e^2}{m v_\infty^2}}},$$

$$k = [\lambda - \sqrt{\lambda^2 - 1}],$$

wobei

$$\lambda = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{m v_\infty^2 a^4}{\alpha e^2}}$$

gesetzt ist.

Drücken wir noch $\frac{a}{\varrho_1}$ in λ aus, so finden wir

$$\frac{a}{\varrho_1} = \sqrt{2}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{1}{\lambda^2}}\right)^{-1/2}.$$

Daraus folgt für $\Delta\varphi$ die Entwicklung

$$\Delta\varphi = \frac{3\pi}{16\lambda^2} + \frac{89\pi}{1024}\cdot\frac{1}{\lambda^4} + \ldots$$

oder in erster Näherung für große λ

$$\Delta\varphi = \frac{3\pi\alpha e^2}{4 m v^2 a^4},$$

also genau die schon früher abgeleitete Formel (1).

Bei großen Ablenkungen ist $\Delta\varphi$ aus der genauen Formel (5) mit Hilfe von Tafeln für das vollständige elliptische Integral K zu berechnen. Eine kleine Übersicht gibt folgende Tabelle, in welcher die gesuchten Größen $\Delta\varphi$ und

$$\lambda = \frac{a^2}{2}\sqrt{\frac{2V}{\alpha e}} \qquad (6)$$

für einige Werte des Moduls k angegeben sind.

Tabelle I.

arc sin k	k	$\lambda = \frac{k^2+1}{2k}$	K	$\Delta\varphi$	ctg $\Delta\varphi$
6°	0,1045	4,83	1,5751	1° 17′	44,6
7°	0,1219	4,16	1,5767	1° 57′	29,4
8°	0,1392	3,67	1,5785	2° 42′	20,6
9°	0,1564	3,27	1,5805	3° 19′	17,2
10°	0,1736	2,97	1,5828	4° 9′	13,7
15°	0,2588	2,06	1,5981	9° 24′	6,1
20°	0,3420	1,63	1,6200	16° 2′	3,5
30°	0,5000	1,25	1,6858	36° 47′	1,34
40°	0,6428	1,09	1,7868	60° 12	0,57
50°	0,7660	1,03	1,9356	116° 6′	—

Zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts ist von dieser Tabelle folgender Gebrauch zu machen. Bei Helium erhält man z. B. mit dem optischen Wert $\alpha_{He} = 2{,}04 \cdot 10^{-25}$ und $V = 16$ Volt aus Gleichung (6) für den Wirkungsradius den Ausdruck

$$a = 0{,}78\sqrt{\lambda}\cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Nach früherem haben wir die beiden Extremwerte a_y, a_z zu bestimmen und über alle vorkommenden x zu mitteln. Wir müssen also den Mittelwert von $\sqrt{\lambda}$ über die Strecke $x = 0 \ldots L$ berechnen. Statt nach x zu integrieren, können wir das auch nach ctg $\Delta\varphi$ tun, das zu x proportional ist.

Es ist

$x = b_1$ ctg $\Delta\varphi$ bei Berechnung von a_y,
bzw. $x = b_2$ ctg $\Delta\varphi$ bei Berechnung von a_z.

Da $b_1 = \frac{1}{2}$ mm, $b_2 = 4$ mm, $L = 25$ mm, läuft ctg $\Delta\varphi$ im ersten Fall von 0 bis 50, im zweiten von 0 bis $\frac{4}{25}$ (siehe Fig. 1). Wird die Mittelwertsbildung auf Grund obiger Tabelle graphisch ausgeführt, so erhält man

$\overline{\sqrt{\lambda}} = 1{,}24$ in der (x, z)-Ebene,

$\overline{\sqrt{\lambda}} = 1{,}877$ in der (x, y)-Ebene,

Daraus folgt

$$\bar{a}_z = 0{,}78 \cdot 1{,}24 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$\bar{a}_y = 0{,}78 \cdot 1{,}88 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

oder der mittlere Wirkungsquerschnitt (Ellipse

$$\bar{q}_{He} = \pi \bar{a}_y \bar{a}_z = 4{,}45 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2.$$

Aus der Ramsauerschen Kurve berechnet man für $V = 16$ Volt

$$\bar{q}_{He} = 3{,}65 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2.$$

Die Übereinstimmung ist also befriedigend.

Wie schon erwähnt, liegen bei Argon die Verhältnisse etwas komplizierter, da die Hyperbel qualitativ den Anstieg von $\bar{q}$ nicht richtig wiedergibt. Die Absolutwerte von $\bar{q}$ zweier Gase verhalten sich nach (6) wie

$$\frac{\bar{q}_1}{\bar{q}_2} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Da bei Argon $\alpha = 16{,}4 \cdot 10^{-25}$ ist, so erhalten wir leicht

$$\bar{q}_{Ar} = \bar{q}_{He}\sqrt{\frac{\alpha_{Ar}}{\alpha_{He}}} = \bar{q}_{He}\sqrt{8},$$

$$\bar{q}_{Ar} = 12{,}6 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2.$$

Bei einer Geschwindigkeit v entsprechend $V = 16$ Volt, für welche wir obige Rechnung durchgeführt haben, gibt Ramsauer folgenden Wert an

$$\bar{q}_{Ar} = 22{,}5 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2.$$

Die Ursache für das Zustandekommen dieses großen Querschnitts wird im nächsten Abschnitt besprochen. Ich möchte noch erwähnen, daß wir die Polarisierbarkeit der Moleküle im vorigen natürlich nicht in ihrer allgemeinsten Form berücksichtigt haben. Es ist ja bekannt, daß der Dipol, den ein Molekül im elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ annimmt, nicht mit $\mathfrak{E}$ gleichgerichtet zu sein braucht. Für Helium ist das z. B. durch Messung der Polarisation zerstreuten Lichtes festgestellt.

§ 2. Das Atom als elektrisches System.

Das Atom sei aufgebaut aus elektrischen Ladungen e_x, welche die Koordinaten ξ_x, η_x, ζ_x besitzen. In einem Aufpunkt $P(X, Y, Z)$, im Abstand r vom Nullpunkt des Koordinatensystems, stellt sich das elektrische Potential φ durch folgende Reihenentwicklung nach $\frac{1}{r}$ dar.

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{\sum e_x}{r} + \frac{1}{r^2}\left[\frac{X}{r}\sum e_x\xi_x + \frac{Y}{r}\sum e_x\eta_x + \frac{Z}{r}\sum e_x\zeta_x\right] \\ &+ \frac{1}{r^3}\left[\frac{1}{2}\left(3\frac{X^2}{r^2}-1\right)\sum e_x\xi_x^2 + \frac{1}{2}\left(3\frac{Y^2}{r^2}-1\right)\sum e_x\eta_x^2 + \frac{1}{2}\left(3\frac{Z^2}{r^2}-1\right)\sum e_x\zeta_x^2\right], \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wobei wir das Koordinatensystem so gelegt denken, daß

$$\sum e_x\xi_x\eta_x = \sum e_x\eta_x\zeta_x = \sum e_x\zeta_x\xi_x = 0.$$

Das erste Glied der Reihe tritt nur bei Ionen auf, fällt also bei uns weg. Das zweite Glied stellt die Wirkung des sogenannten festen Dipols dar, der dadurch entsteht, daß der Schwerpunkt der positiven Ladungen des Moleküls nicht mit demjenigen der negativen zusammenfällt. Feste Dipole erzeugen eine starke Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, die aber bei Edelgasen nicht auftritt. Wir lassen daher auch die Glieder mit $\frac{1}{r^2}$ weg und betrachten das Molekül als einen allgemeinen Quadrupol mit den elektrischen Hauptträgheitsmomenten

$$\Theta_1 = \sum e_x\xi_x^2, \quad \Theta_2 = \sum e_x\eta_x^2, \quad \Theta_3 = \sum e_x\zeta_x^2.$$

Daß in unserem Fall das Atom in einem gewissen Sinn doch als Dipol wirken kann, trotzdem es bei den andern bekannten statistischen Effekten (Zustandsgleichung, Dielektrizitätskonstante usw.) keinen solchen aufweist, wird noch am Schlusse dieses Paragraphen erörtert.

Die Ablenkung, welche ein freies Elektron im Felde eines Quadrupols erfährt, berechnen wir stufenweise in drei Schritten. Dabei rechnen wir wieder mit der gleichen Näherung wie früher.

a) Das Elektron bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit v auf einer Geraden s. Eine Ladung E im senkrechten Abstand a von s erteilt demselben eine Impulsänderung senkrecht zu s in Richtung Z

$$m\dot{Z} = eE\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dt}{(a^2+s^2)^{3/2}}.$$

Y sei wieder parallel s, X senkrecht zu Y und Z, alles wie im vorigen Abschnitt. Setzen wir $s = vt$, so wird, nach Auswertung des Integrals

$$[\dot{Z}]_{-\infty}^{+\infty} = \frac{2eE}{mav}. \quad (8)$$

In Richtung der Geraden s selbst erfolgt im ganzen keine Impulsänderung, da die Kräfte in bezug auf den Punkt $s = 0$ symmetrisch sind.

b) Ablenkung herrührend von einem Stangenquadrupol. Unter einem solchen verstehen wir ein elektrisches System, für das nur eine der drei Konstanten Θ von 0 verschieden ist. Wir bauen ihn etwa auf aus drei Ladungen, welche auf einer Geraden liegen, also z. B. einer Ladung $-2E_i$ in der Mitte und symmetrisch dazu im Abstand l_i je eine Ladung E_i. Es wäre also

$$\Theta_i = 2E_il_i^2.$$

Im Rahmen unserer Näherungsrechnung addieren sich die von den einzelnen Ladungen herrührenden Ablenkungen vektoriell. Die Impulsänderung berechnet sich nämlich als zeitliches Integral über die längs der Bahn am Elektron angreifende Gesamtkraft. Dieses Integral ist nun aber einfach gleich der Summe der entsprechenden Integrale über die Einzelkräfte. Die Ladung E_i besitze im oben eingeführten Koordinatensystem (X, Y, Z) die Koordinaten ξ_i, η_i, ζ_i. Ihr Abstand von der Bahngeraden s sei r_i. Dann ist.

$$r_i^2 = \xi_i^2 + (a-\zeta_i)^2.$$

E_i erteilt dem Elektron parallel der z-Achse nach (8) eine Impulsänderung

$$[m\dot{Z}_i]_{-\infty}^{+\infty} = -e\frac{2E_i}{r_iv}\frac{a-\zeta_i}{r_i}$$

und parallel der X-Achse

$$[m\dot{X}_i]_{-\infty}^{+\infty} = -\frac{2eE_i}{r_iv}\cdot\frac{\xi_i}{r_i}.$$

Wir entwickeln nach $\frac{\xi}{a}$ und $\frac{\eta}{a}$, wodurch wir erhalten

$$[\dot{Z}_i] = -\frac{2eE_i}{mav}\left[1 + \frac{\zeta_i}{a} + \frac{\zeta_i^2-\xi_i^2}{a^2} + \ldots\right],$$

$$[\dot{X}_i] = -\frac{2eE_i}{mav}\left[1 + \frac{2\zeta_i}{a} + \frac{\zeta_i^2-\xi_i^2}{a^2} + \ldots\right]\xi_i.$$

Summieren wir die Wirkungen der drei Ladungen des Stangenquadrupols, so erhalten wir für die von demselben bewirkte Geschwindigkeitsänderung des Elektrons die Komponenten

$$[\dot{Z}] = -\frac{2e\Theta}{ma^3v}\frac{\zeta^2-\xi^2}{l^2} = -\frac{2e\Theta}{ma^3v}[\nu^2-\lambda],$$

$$[\dot{X}] = -\frac{2e\Theta}{ma^3v}\frac{\xi\zeta}{l^2} = -\frac{2e\Theta}{ma^3v}\nu\lambda,$$

wobei λ und ν je den Richtungskosinus des

Stangenquadrupols gegen X- und Z-Achse bedeuten.

c) Wir gehen über zum allgemeinen Quadrupol mit den elektrischen Hauptträgheitsmomenten Θ_1, Θ_2, Θ_3. Die von ihm ausgeübte Wirkung läßt sich durch Summation der Wirkungen der drei Stangenquadrupole berechnen. Verstehen wir jetzt unter $[\dot{Z}]$ und $[\dot{X}]$ die gesamte Geschwindigkeitsänderung des Elektrons in Z- und X-Richtung, so ist

$$[\dot{Z}] = -\frac{2e}{ma^3v}\sum_{k=1}^{3}\Theta_k[\nu_k^2 - \lambda_k^2],$$

$$[\dot{X}] = -\frac{2e}{ma^3v}\sum_{k=1}^{3}\Theta_k\nu_k\lambda_k.$$

Mit Hilfe dieser Formeln kann man für eine bestimmte Lage des Atoms die Ablenkung berechnen, indem man $\frac{\dot{Z}}{v}$ und $\frac{\dot{X}}{v}$ bildet. Der ablenkende Querschnitt eines Atoms hängt in diesem Falle nicht nur von den Blendenverhältnissen und der Lage des Atoms ab, sondern auch von dessen Orientierung. Die genaue Berechnung des Wirkungsquerschnitts würde sich deshalb ziemlich kompliziert gestalten. Wir bestimmen daher zuerst den Mittelwert der Ablenkung bei allen möglichen Orientierungen, aus welchem dann der Wirkungsquerschnitt nach der Methode des vorigen Paragraphen erhalten wird. Gesucht wäre also der Mittelwert des Absolutwertes der Ablenkung bei allen möglichen Orientierungen, für welche wir natürlich Gleichverteilung annehmen. Die Berechnung desselben gestaltet sich aber ziemlich umständlich, weshalb wir das Quadrat der Geschwindigkeitsänderung Δv^2 mitteln wollen. Es ist

$$\overline{\Delta v^2} = \overline{\dot{X}^2} + \overline{\dot{Y}^2}.$$

Zur Durchführung der Rechnung sind einige Mittelwerte über verschiedene Kombinationen der Richtungskosinusse nötig, die ich hier angebe,

$$\overline{\nu_i^2\lambda_i^2} = \frac{1}{15}, \qquad \overline{\lambda_i^4} = \overline{\nu_i^4} = \frac{1}{5},$$

$$\overline{\nu_i^2\lambda_k^2} = \frac{2}{15}, \qquad \overline{\nu_i\lambda_i\nu_k\lambda_k} = -\frac{1}{30},$$

wobei immer $i \neq k$ zu nehmen ist. Mit Hilfe dieser Werte erhält man leicht

$$\overline{\Delta v^2} = \frac{32}{15}\frac{e^2}{m^2a^6v^2}\left[(\Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2) - (\Theta_1\Theta_2 + \Theta_2\Theta_3 + \Theta_3\Theta_1)\right].$$

Die in der Klammer auftretende Kombination der elektrischen Trägheitsmomente ist von der Berechnung der Zustandsgleichung[1]) her bekannt. Wir bezeichnen sie wie üblich mit τ^2, so daß gilt

$$2\tau^2 = (\Theta_1 - \Theta_2)^2 + (\Theta_2 - \Theta_3)^2 + (\Theta_3 - \Theta_1)^2.$$

Für den mittleren Ablenkungswinkel $\Delta\varphi$ finden wir

$$\Delta\varphi = \frac{\sqrt{\overline{\Delta v^2}}}{v} = \sqrt{\frac{32}{15}}\frac{e\tau}{ma^3v^2}, \qquad (9)$$

Falls also die Ablenkung der Elektronen durch die festen Quadrupole allein bedingt wäre, würden Wirkungsquerschnitt $q \sim a^2$ und v zueinander in folgender Beziehung stehen

$$q^3v^4 = \text{const.} \qquad (10)$$

Eine Kurve (I) von diesem Typus ist in Figur (3) gestrichelt eingetragen. Die stark ausgezogene Kurve ist die von Ramsauer[2]) experimentell bei Argon gefundene. (I) zeigt ein zu schwaches Ansteigen des Wirkungsquerschnitts bei kleiner werdenden Elektronengeschwindigkeiten. Da außerdem noch ein erheblicher Teil der Ablenkung durch die Polarisationskräfte erzeugt wird, müssen wir diesen mit dem Quadrupoleffekt superponieren. Das ergibt eine theoretische Kurve, welche noch etwas flacher verläuft als (I).

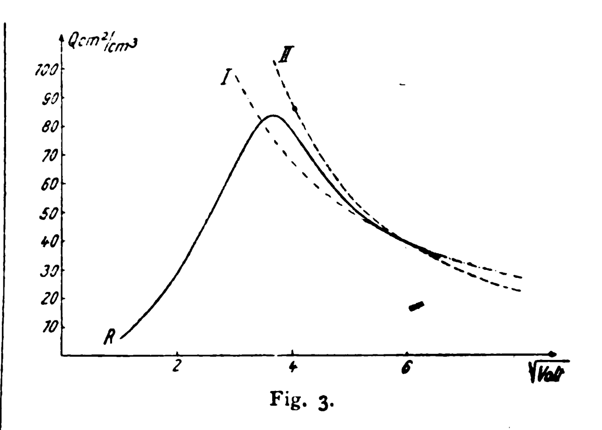


Fig. 3.

Da an der Sicherheit der Versuchsergebnisse wohl nicht zu zweifeln ist, kommen wir zu folgender Überlegung, welche bereits zum Inhalt des nächsten Abschnitts überleitet. Ein Atom, das sich für die statistische Berechnung der Dielektrizitätskonstanten oder der Zustandsgleichung in erster Näherung wie ein Quadrupol verhält, braucht dies in unserm Fall durchaus nicht zu tun. Denken wir uns etwa einen rotierenden Dipol (z. B. Keplerellipse mit Perihel-drehung), so wird dieses Gebilde als Quadrupol anzusehen sein, so lange die ausgeübte Wirkung

1) P. Debye, diese Zeitschr. 21, 178, 1920.
2) C. Ramsauer, diese Zeitschr. 22, 613, 1921.

als ein Mittelwert über eine, im Verhältnis zur Umlaufsdauer, große Zeit zu berechnen ist. Nun überstreichen aber Elektronen von einigen Volt Geschwindigkeit in der Zeit, die der Umlaufsdauer der Elektronen im Atom entspricht, bereits mehrere Å-Einheiten, so daß das Atom für solche Elektronen sehr gut als zeitlich variabler Dipol wirken kann, obschon es bei andern Effekten am besten durch einen Quadrupol genähert wird. Darüber soll im nächsten Paragraphen die Rede sein. Vorher wollen wir aber noch die Größenordnung der in Frage kommenden elektrischen Trägheitsmomente berechnen. Durch eine ganz analoge Überlegung wie im vorigen Abschnitt finden wir für den mittleren Wirkungsradius

$$\bar{a} = \frac{3}{4}\left(\frac{1{,}46\,\tau L}{V b}\right)^{1/3}. \qquad (11)$$

Vergleichen wir (11) mit (3), so folgt für dasjenige τ, welches das gleiche $\bar{a}_y$ erzeugt wie α, die Beziehung

$$\frac{\alpha}{\tau} = 13{,}4 \cdot \bar{a} \cdot 10^8,$$

woraus sich die Größenordnung von τ berechnen läßt, wenn man für $\bar{a}$ einen Wert einsetzt, der mit den Experimenten im Einklang steht. Bei Helium ist für $V = 16$ Volt $\bar{a} \sim 10^{-8}$ cm, woraus für τ folgt

$$\tau \sim \frac{20{,}4 \cdot 10^{-26}}{13{,}4} = 1{,}52 \cdot 10^{-26}\, g^{1/2}\, cm^{7/2}\, sec^{-1}.$$

Aus der Zustandsgleichung von Helium habe ich früher gefunden[1])

$$\tau_{He} = 1{,}32 \cdot 10^{-26}.$$

Da dieser Wert sehr gut begründet ist, kann man wohl mit Sicherheit schließen, daß die vom Quadrupol herrührende Wirkung nicht größer ist als jene, die durch die Polarisierbarkeit erzeugt ist. Geben z. B. beide Ursachen für sich genommen die gleiche mittlere Ablenkung $\overline{\Delta\varphi'}$ in Abstand a, so ergibt sich für die ganze Ablenkung im Mittel

$$\overline{\Delta\varphi} = \overline{\Delta\varphi'}\sqrt{2}.$$

Man hat nämlich infolge der Unabhängigkeit beider Ursachen voneinander nicht die Absolutwerte, sondern deren Quadrate zu superponieren, Fassen wir unsere Resultate bei Helium zusammen, so finden wir, daß unter Zugrundelegung der optischen Konstanten

$$\alpha_{He} = 2{,}04 \cdot 10^{-25}$$

und dem aus der Zustandsgleichung berechneten $\tau = 1{,}32 \cdot 10^{-26}$ die in § 1 und § 2 besprochenen Effekte Ablenkungen der Elektronen von der gleichen Größenordnung ergeben. Der daraus berechnete Wirkungsquerschnitt ergibt sich etwas größer als der experimentell gefundene.

1) F. Zwicky, diese Zeitschr. **22**, 449, 1921.

Wir wollen noch überschlagsweise berechnen, welches τ bei Argon für 16 Volt Elektronen den gesamten Wirkungsquerschnitt

$$\bar{q} = 22{,}5 \cdot 10^{-16}\, cm^2$$

erklären könnte. Es ist nach (11)

$$\bar{a}_y = \frac{3}{4}\left(\frac{1{,}46\,\tau L}{V b_1}\right)^{1/3}.$$

Bei der Bestimmung von $\bar{a}_z$ treten hauptsächlich große Ablenkungswinkel auf, für welche (11) nicht mehr gilt. Wir werden daher annehmen, daß $\bar{a}_y$ und $\bar{a}_z$ im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie im Falle polarisierbarer Moleküle, wo die exakte Rechnung folgendes ergab

$$\frac{\bar{a}_z}{\bar{a}_y} = \frac{1{,}88}{1{,}24}.$$

Unter dieser Voraussetzung, die ungefähr zutreffen wird, berechnet sich τ aus der Gleichung

$$\bar{q} = \pi \frac{9}{16}\left(\frac{1{,}46\,\tau L}{V b_1}\right)^{2/3} \frac{1{,}24}{1{,}88}.$$

Setzen wir die vorher genannten Werte von $\bar{q}$ und v ein, so finden wir

$$\tau = 6{,}16 \cdot 10^{-26}\, g^{1/2}\, cm^{7/2}\, sec^{-1}.$$

Dieser Wert wird natürlich verkleinert, wenn man berücksichtigt, daß ein bedeutender Teil der Ablenkung der Elektronen bereits durch die Polarisierbarkeit der Argonatome bestritten wird (siehe die Angaben am Schlusse von § 1). Eine genaue Berechnung des Wirkungsquerschnitts auf Grund beider Effekte ist hier nicht möglich, da wir für Quadrupole nur die Näherungsformel bei kleinen Ablenkungen besitzen. Schätzungsweise benötigt man ein τ von der Größe

$$\tau \sim 4 \cdot 10^{-26}\, g^{1/2}\, cm^{7/2}\, sec^{-1}.$$

Aus der Zustandsgleichung von Argon wurde früher berechnet[1])

$$\tau = 1{,}05 \cdot 10^{-26}.$$

Diese Zahl ist zwar auch nicht sehr genau, da mir für den Vergleich des theoretischen Virialkoeffizienten mit der Erfahrung nur Messungen in einem kleinen Temperaturintervall zur Verfügung standen, so daß die Variabilität des Atomdurchmessers mit der Temperatur nicht ermittelt werden konnte. Wie damals bei Helium gezeigt wurde, ist deren Berücksichtigung zur genauen Bestimmung von τ absolut notwendig. Immerhin ist der Unterschied zwischen den beiden für τ gefundenen Werten so beträchtlich, daß auch die quantitativen Verhältnisse zugunsten unserer früher angedeuteten Überlegung mit bezug auf Berücksichtigung eines zeitlich variabeln Dipols sprechen.

1) F. Zwicky, diese Zeitschr. **22**, 449, 1921.

§ 3. Die Wirkung des vom Atom erzeugten Wechselfeldes.

Wir stellen folgende kleine Überschlagsrechnung an. Ein Elektron habe die Potentialdifferenz V durchlaufen. Es besitzt dann die Geschwindigkeit v

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}.$$

Das ergibt bei

$V = 1$ Volt $\quad v = 0{,}59 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1}$,
$V = 10$ Volt $\quad v = 1{,}88 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1}$.

Nehmen wir an, daß wir die Kraftwirkungen zwischen Elektron und Atom bis auf einen gegenseitigen Abstand von z. B. $5 \cdot 10^{-8}$ cm zu berücksichtigen haben. Das Elektron befindet sich dann während der Zeit t im Wirkungsbereich des Atoms, wobei

$t = 16{,}8 \cdot 10^{-16}$ sec $\quad$ bei $V = 1$ Volt,
$t = 5{,}3 \cdot 10^{-16}$ sec $\quad$ bei $V = 10$ Volt.

Von dieser Größenordnung sind aber auch die Umlaufszeiten der Elektronen im Atom. Für die Berechnung der Ablenkung von freien Elektronen ist daher die momentane Lage der zeitlich variablen Elektronenkonfiguration von Bedeutung. Die Entwicklung (7) des elektrostatischen Potentials stellt in unserem Falle nur eine ganz grobe Näherung an die wirklichen Verhältnisse dar. Die Wirkungsweise der Polarisation bleibt von diesen Überlegungen im wesentlichen unberührt.

Die Berücksichtigung mit der Zeit veränderlicher Kraftfelder ergibt naturgemäß einen komplizierteren Zusammenhang der Ablenkungen mit den Geschwindigkeiten als in den vorher besprochenen Fällen. Daß dabei eine Verkleinerung des Wirkungsquerschnitts mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit resultieren kann, sieht man leicht am Modell eines schwingenden Dipols ein. Fährt nämlich das freie Elektron in einer Zeit t durch die Wirkungsphäre desselben, die gleich ist der Dauer einer Schwingung, so erfährt es in erster Näherung überhaupt keine Ablenkung, d. h. die auftretenden Ablenkungen kompensieren sich gegenseitig. Die in Frage kommende kritische Geschwindigkeit liegt in der Gegend von 1 bis 10 Volt, wie wir vorher gesehen haben. Das entspricht den Versuchsresultaten. Um einen vorläufigen Überblick zu bekommen, wie die (q, v)-Kurve sich gestaltet, berechnen wir dieselbe für den schematischen Fall des schwingenden Dipols, wobei wir die gleiche Näherungsmethode (kleine Ablenkungen) benutzen wie früher. Wir verwenden wieder das Koordinatensystem (X, Y, Z). Das kräftefreie Elektron würde sich auf einer Geraden $g \parallel Y$ bewegen, welche vom Nullpunkt den senkrechten Abstand a hat. Der Dipol vom Moment El liege in der Ebene (Y, Z) und bilde mit der Z-Achse den Winkel β. Das ist eine kleine Einschränkung, welche bedeutet, daß wir von der, von einem beliebigen Dipol erzeugten Impulsänderung nur die Komponenten in der Y- und Z-Richtung berechnen. Da die Ablenkung nach X mit den beiden andern Komponenten „synchron" geht, bewirkt die gemachte vereinfachende Einschränkung keine wesentliche Änderung der (q, v)-Kurve.

Die variable Länge l des Dipols folge dem Gesetz

$$l = l_0 \cos(\omega t + \nu).$$

Es sei weiter a der variable Abstand der schwingenden Ladung E von der Geraden g. Vom Fußpunkt des Lots von E auf g bis zum freien Elektron sei der Abstand s vorhanden. Dann ist

$$a = a_0 + l_0 \cos\beta \cos(\omega t + \nu) = a_0 + \lambda_1 \cos(\omega t + \nu),$$
$$s = s_0 + l_0 \sin\beta \cos(\omega t + \nu) = s_0 + \lambda_2 \cos(\omega t + \nu).$$

Die auf das freie Elektron in der Z-Richtung wirkende Kraftkomponente $K_Z^{(1)}$, herrührend von der bewegten Ladung, wird also

$$K_Z^{(1)} = \frac{eEa}{(a^2 + s^2)^{3/2}} =$$
$$= \frac{eE[a_0 + \lambda_1 \cos(\omega t + \nu)]}{[a^2 + s_0^2 + 2(s_0\lambda_1 + a_0\lambda_2)\cos(\omega t + \nu)]^{3/2}}.$$

Von der ruhenden Ladung erhalten wir den Anteil $K_Z^{(2)}$

$$K_Z^{(2)} = -\frac{eEa_0}{[a_0^2 + s_0^2]^{3/2}}.$$

Entwickeln wir nach den relativ zu a_0 unendlich kleinen Größen λ_1, λ_2, so gewinnen wir für die Z-Komponente der Gesamtkraft den Ausdruck

$$K_Z = K_Z^{(1)} + K_Z^{(2)} = -eE\left[\frac{\lambda_1}{(a_0^2 + s_0^2)^{3/2}} + 3a_0\frac{s_0\lambda_1 + a_0\lambda_2}{(a_0^2 + s_0^2)^{5/2}}\right]\cos(\omega t + \nu).$$

Setzen wir noch $s_0 = vt$, so resultiert eine Impulsänderung

$$m[\dot{Z}]_{-\infty}^{+\infty} = -eE\left[\lambda_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(a_0^2 + v^2t^2)^{3/2}} \cos(\omega t + \nu) + 3a_0^2\lambda_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(\omega t + \nu)\,dt}{(a^2 + v^2t^2)^{5/2}}\right.$$
$$\left. + 3a_0\lambda_1 v \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t\,dt}{(a_0^2 + v^2t^2)^{5/2}} \cos(\omega t + \nu)\right].$$



Nach partieller Integration des letzten Integrals erhält man

$$[\dot{Z}]_{-\infty}^{+\infty} = -\frac{eE}{m}\left[\lambda_1 J_1 + 3a_0^2\lambda_2 J_2 + \frac{a_0\lambda_1\omega}{v} J_3\right]; \tag{12}$$

wobei

$$J_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(\omega t + \nu)\,dt}{(a_0^2 + v^2t^2)^{3/2}}.$$

Die Integrale J_1, J_2 und J_3 lassen sich durch Besselsche Funktionen ausdrücken. Für die qualitative Übersicht ist folgende Näherung sehr geeignet. Man setzt nämlich in bekannter Weise an Stelle von

$$(a_0^2 + v^2t^2)^{-n}$$

die Funktion

$$\frac{1}{a_0^{2n}} e^{-n\frac{v^2}{a_0^2}t^2}.$$

Berücksichtigen wir noch, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin\omega t \cdot e^{-n\frac{v^2}{a_0^2}t^2}\,dt = 0$$

ist, so erhalten wir

$$J_1 = \frac{\cos\nu}{a_0^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\cos\omega t\, e^{-\frac{3}{2}\frac{v^2}{a_0^2}t^2}\,dt = \frac{\cos\nu}{va_0^2}\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\, e^{-\frac{\omega^2a_0^2}{6v^2}},$$

$$J_2 = \frac{\cos\nu}{a_0^5}\int_{-\infty}^{+\infty}\cos\omega t\, e^{-\frac{5}{2}\frac{v^2}{a_0^2}t^2}\,dt = \frac{\cos\nu}{va_0^4}\sqrt{\frac{2\pi}{5}}\, e^{-\frac{\omega^2a_0^2}{10v^2}},$$

$$J_3 = \frac{\sin\nu}{a_0^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\cos\omega t\, e^{-\frac{3}{2}\frac{v^2}{a_0^2}t^2}\,dt = \frac{\sin\nu}{va_0^2}\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\, e^{-\frac{\omega^2a_0^2}{6v^2}}.$$

Aus (12) ergibt sich der Ablenkungswinkel $\Delta\varphi = \frac{[\dot{Z}]}{v}$

$$\Delta\varphi = -\frac{eEl_0}{mv^2a_0^2}\sqrt{2\pi}\left[\frac{\cos\beta\cos\nu}{\sqrt{3}}e^{-\frac{\omega^2a_0^2}{6v^2}} + \frac{\sin\beta\cos\nu}{\sqrt{5}}e^{-\frac{\omega^2a_0^2}{10v^2}} + \frac{\cos\beta\sin\nu}{\sqrt{3}}\frac{a_0\omega}{v}e^{-\frac{\omega^2a_0^2}{6v^2}}\right]. \tag{13}$$

Dabei ist nicht berücksichtigt, daß v auch in der Bahngeraden eine Änderung erfährt, was die Vernachlässigung einer Ablenkung von der Ordnung $\Delta\varphi^2$ bedeutet. $\Delta\varphi$ kommt also zustande als Überlagerung dreier Funktionen vom Typus

$$f(v) = \frac{c_1}{v^n}e^{-\frac{c_2}{v^2}}.$$

Die Funktion $f(v)$ ist für $v = 0$ exponentiell null. Für $v = \infty$ wird $f(v)$ ebenfalls null. Zwischen diesen beiden Werten hat sie ein Maximum bei

$$v_M = \sqrt{\frac{2c_2}{n}}.$$

Mit $n = 2$ ist also

$$v_M = \sqrt{c_2}.$$

Mit $n = 3$

$$v_M = \sqrt{\frac{2c_2}{3}}.$$

Für unsere drei Funktionen liegen die Maxima bei

$$v_1 = \frac{\omega a_0}{\sqrt{6}},\quad v_2 = \frac{\omega a_0}{\sqrt{10}},\quad v_3 = \frac{\omega a_0}{3}.$$

Wir kommen damit bei dem kritischen Punkt, wo $\Delta\varphi$ ein Maximum besitzt, zu einer Größenbeziehung zwischen v, a und ω, wie wir sie schon vorher durch eine Überschlagsrechnung festgestellt haben.

Wir bestimmen wieder wie im vorigen Abschnitt $\overline{\Delta\varphi^2}$, indem wir $\Delta\varphi^2$ über alle β und ν von 0 bis π bzw. 0 bis 2π mitteln. Diese Mittelung ergibt

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi^2}} = \frac{eEl_0}{mv^2a_0^2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left[\frac{1}{3}e^{-\frac{1}{3}\left(\frac{\omega a_0}{v}\right)^2}\left\{1 + \left(\frac{\omega a_0}{v}\right)^2\right\} + \frac{1}{5}e^{-\frac{1}{5}\left(\frac{\omega a_0}{v}\right)^2}\right]^{1/2}. \tag{14}$$

Im Falle $\omega = 0$, d. h. für einen festen Dipol, kann man nach den Methoden des vorigen Paragraphen die Rechnung direkt durchführen und erhält leicht

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi_0^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{e\mu_0}{ma_0^2v^2}, \tag{15}$$

wo das Dipolmoment El_0 mit μ_0 bezeichnet ist. (In diesem Falle würden q und v zueinander in der Beziehung stehen

$$qv^2 = \text{const.}$$

Die entsprechende Kurve ist in Fig. 3 mit der Bezeichnung (II) eingezeichnet. Das starke An-

wachsen von q mit abnehmendem v kann also der Mitwirkung eines Dipolfeldes zugeschrieben werden.) Daß (14) für $\omega = 0$ nicht genau in (15) übergeht, sondern davon um einen Faktor $\sqrt{\frac{7\pi}{15}}$ verschieden ist, rührt natürlich davon her, daß wir nur durch näherungsweise Integration zu (14) gelangt sind. Um (14) eine physikalisch anschauliche Gestalt zu geben, führen wir folgende Größen ein

$$E_1 = \frac{e\mu_0}{a_0^2},$$

mißt die potentielle Energie eines Elektrons im Abstand a_0 von einem Dipol μ_0.

$E_2 = mv^2$ mißt die kinetische Energie des Elektrons.

$\chi = \frac{\omega a_0}{v}$ mißt das Verhältnis von Atomradius zu derjenigen Strecke, die vom freien Elektron zurückgelegt wird in der Zeit eines Elektronenumlaufs im Innern des Atoms. Es ist dann

$$\sqrt{\overline{\Delta\varphi^2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{E_1}{E_2}F(\chi).$$

$F(\chi)$ nimmt für $X = 0$ den Wert eins an. In Fig. 4 sind die beiden Faktoren $\frac{E_1}{E_2}$ und $F(\chi)$ als Funktionen von v qualitativ gezeichnet.

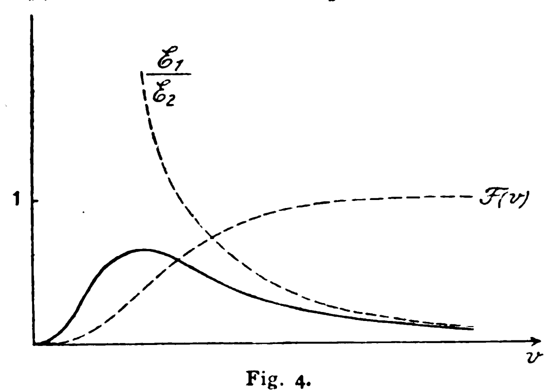


Fig. 4.

Die stark ausgezogene Kurve stellt $\sqrt{\overline{\Delta\varphi^2}}$ dar. Damit auch sie für $v = 0$ den Wert Null annimmt, was für uns wesentlich ist, muß offenbar $F(\chi)$ an dieser Stelle von höherer Ordnung null werden als die Funktion v^2. In (14) ist das natürlich der Fall, da $F(\chi)$ für $\chi = \infty$ oder $v = 0$ sogar exponentiell null wird. Um zu beweisen, daß das nicht etwa durch unsere näherungsweise Integration (Einführung der Fehlerfunktion e^{-x^2}) vorgetäuscht wird, wollen wir noch kurz den Typus der strengen Lösung angeben. Nach (12) handelt es sich um strenge Berechnung von Integralen vom Typus

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos zu}{(1+u^2)^{p+1/2}}.$$

Es ist

$$A = 2\int_0^\infty \frac{\cos zu}{(1+u^2)^{p+1/2}}du =$$

$$= \frac{2}{i}\int_{u=0}^{\infty} \frac{\cos(-iz)(iu)}{[1-(iu)^2]^{p+1/2}}d(iu) =$$

$$= \frac{2}{i}\int_0^{i\infty} \frac{\cos(-izu)}{(1-u^2)^{p+1/2}}du =$$

$$= \frac{2}{i}\int_{1\to 0\to i\infty} \frac{\cos izu}{(1-u^2)^{p+1/2}}du - \frac{2}{i}\int_1^0 \frac{\cos(-izu)}{(1-u^2)^{p+1/2}}du.$$

Das erste Integral ist auf dem komplexen Wege $1 \to 0 \to i\infty$ zu führen. Das zweite[1]) ist direkt eine Besselsche Funktion vom Index -2.

$$\int_0^1 \frac{\cos(-izu)}{(1-u^2)^{p+1/2}}du = \frac{1}{\Xi}J_{-2}(-iz) =$$

$$= \frac{1}{2\Xi}\left[H^{(1)}_{-2}(-iz) + H^{(2)}_{-2}(-iz)\right],$$

wobei $H^{(1)}$, $H^{(2)}$ die beiden Hankelschen Funktionen bedeuten und

$$\Xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{(\frac{1}{2}z)^p}{\Gamma(p-\frac{1}{2})}$$ ist. (Γ = Gammafunktion.)

Wir finden weiter

$$A = -\frac{1}{i}\int_{i\infty\to 0\to 1} \frac{e^{i(iz)u}}{(1-u^2)^{p+1/2}}du -$$

$$-\frac{1}{i}\int_{i\infty\to 0\to 1} \frac{c^{i(iz)u}}{(1-u^2)^{p+1/2}}du + \frac{2}{i\Xi}J_{-2}(-iz),$$

oder nach Jahnke-Emde

$$A = -\frac{1}{i\Xi}H^{(1)}_{-2}(iz) - \frac{1}{i\Xi}H^{(1)}_{-2}(-iz) +$$

$$+ \frac{2}{i\Xi}J_{-2}(-iz) =$$

$$= \frac{1}{i\Xi}\left[H^{(2)}_{-2}(-iz) - H^{(1)}_{-2}(iz)\right].$$

Der Wert $z = \infty$ entspricht bei uns $v = 0$. Für $z = \infty$ gelten nun die asymptotischen Formeln

$$H^{(1)}_p(x)\sqrt{\frac{\pi x}{2}} = e^{i\left(x - \frac{2p+1}{4}\pi\right)}S_p(-2ix),$$

$$H^{(2)}_p(x)\sqrt{\frac{\pi x}{2}} = e^{-i\left(x - \frac{2p+1}{4}\pi\right)}S_p(2ix).$$

1) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 170. Leipzig u. Berlin 1909.

Da S_p eine halbkonvergente Reihe darstellt, die für $x = \pm i\infty$ gegen den Wert eins strebt, wird also tatsächlich A für $z = \infty$ exponentiell null, womit unsere Behauptung gerechtfertigt ist.

Damit sind wir für $\Delta\varphi$ oder den Wirkungsquerschnitt q als Funktion von v zu Kurven gelangt, die genau denselben Typus zeigen, wie die von Ramsauer bei den Edelgasen experimentell gefundenen.

Die bis jetzt behandelten Effekte haben allgemeine Bedeutung. Zum Schluß wollen wir noch darauf eingehen, wodurch das spezielle Verhalten von Argon bei sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten verursacht wird. Experimentell ist nämlich sichergestellt, daß der Wirkungsquerschnitt q für v in der Gegend von 1 Volt Werte annimmt, die sicher nur einen Bruchteil der von den inneren Elektronenbahnen überstrichenen Fläche darstellen. Man verfällt natürlich zuerst auf den Gedanken, daß die freien Elektronen durch das Atom hindurchfahren. Doch ist nicht einzusehen, warum es dies gerade nur bei ganz kleinen Geschwindigkeiten tun sollte, bei größeren aber nicht. In der Tat ist bis heute, so viel mir bekannt ist, kein Grund dafür angegeben worden. Meine Meinung geht nun dahin, daß auch bei ganz kleinen v, die freien Elektronen sich immer außerhalb des Atoms befinden. Damit aber die Experimente gedeutet werden können, müssen sie sich unter Umständen über das Atom hinweg bewegen können. Daß ein solches Verhalten nicht ausgeschlossen ist, sieht man etwa an folgendem Beispiel ein. In einer Ebene Σ bewege sich ein Elektron kreisförmig um einen einfach geladenen Kern (Wasserstoffmodell). Ein freies Elektron fliege normal zu Σ direkt auf den Kern zu. Es greift an ihm eine Kraft an, deren Komponente parallel Σ gleichförmig die Richtung ändert. Das freie Elektron wird also anfangen, eine Spiralbahn zu beschreiben. Die Schleifen derselben werden um so weiter, je langsamer es sich bewegt. Bei einer gewissen kritischen Geschwindigkeit wird die Spiralbahn über das Atom hinwegstreifen. Damit sich das freie Elektron sehr weit hinter dem Atom wieder auf derselben Geraden bewegt wie weit vor dem Atom, dazu sind natürlich noch bestimmte Einschränkungen in bezug auf das Kraftfeld notwendig, die nicht von jedem elektrodynamischen System erfüllt werden. Daß dies aber bei Argon und wie es scheint, auch bei höheren Edelgasen der Fall ist, macht unsere Vermutung wahrscheinlicher, da für die Atome dieser Gase aus anderen physikalischen Effekten eine hohe Symmetrie festgelegt ist.

Zum Schlusse wollen wir noch zeigen, daß in der Nähe von v entsprechend 1 Volt die Spiralbahnen tatsächlich Öffnungen von der Größenordnung 10^{-8} cm erhalten. Wir denken uns z. B. ein Elektron gegen einen schwingenden Dipol fliegend und bestimmen dimensionsmäßig die Ausweichung Δ, die es in der Entfernung a vom Dipol hat. Der Dipol habe einen Maximalmoment μ_0 und die Kreisfrequenz ω. Δ kann dann abhängen von den früher benutzten Größen

$$E_1 = \frac{\mu_0 e}{a_0^2}, \quad E_2 = mv^2,$$

sowie von a_0 und ω. Das letztere wird nicht bestimmend auftreten, da sich für $\omega = 0$ folgender Zusammenhang ergeben muß

$$\Delta \sim a_0 \frac{E_1}{E_2}. \tag{16}$$

Ich habe den Fall auch noch genauer durchgerechnet und gefunden, daß bei $\omega \neq 0$ dieser Ausdruck mit einer dimensionslosen Funktion von a_0, v und ω zu multiplizieren ist. Diese Funktion ist für die im folgenden verwendeten Zahlenwerte von der Größenordnung eins. Wir können uns also der Formel (16) bedienen

$$\Delta \sim \frac{\mu_0 e}{m a_0 v^2} = \frac{\mu_0}{2aV}.$$

Setzen wir $V = 1$ Volt $= {}^1/_{300}\, es$, $\mu_0 \sim 10^{-18}$ cm, $a_0 \sim 10^{-8}$ cm, so ist

$$\Delta \sim 1{,}5 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Damit ist also gezeigt, daß nicht mit einem Eindringen der Elektronen ins Innere der Atome gerechnet werden darf. Bei größeren v fliegen die Elektronen direkt auf das Atom los, werden aber in einer Entfernung von ungefähr 10^{-8} cm infolge der im Wechselfeld auftretenden abstoßenden Kräfte, elastisch reflektiert, wie P. Debye[1]) gezeigt hat, und wie es mit den Versuchen von Franck und Hertz[2]) in Einklang steht.

Der Zweck dieser Ausführungen war, in orientierender Weise zu zeigen, daß eine Interpretation der Versuche über langsame Elektronen auf Grund einfacher Voraussetzungen möglich erscheint. Um sichere Schlüsse über den Atombau und insbesondere die auftretenden Umlaufsfrequenzen ziehen zu können, ist natürlich eine genauere Ausarbeitung notwendig.

Herrn Prof. Debye bin ich für wertvolle Ratschläge, betreffend die rechnerische Durchführung der Arbeit, zu Dank verpflichtet.

1) P. Debye, diese Zeitschr. **22**, 302, 1921.
2) J. Franck u. G. Hertz, diese Zeitschr. **17**, 409 u. 430; **20**, 132, 1919.

Zürich, 15. März 1923, Physik. Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 20. März 1923.)

BESPRECHUNGEN.

Wilhelm Hort, Technische Schwingungslehre. Ein Handbuch für Ingenieure, Physiker und Mathematiker bei der Untersuchung der in der Technik angewendeten periodischen Vorgänge. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. 8⁰. VIII u. 828 S. m. 423 Textfiguren. Berlin, Julius Springer. 1922. Grundpreis gebunden M. 20.—.

Dem vorliegenden Buch liegt der Gedanke zugrunde, daß die Schwingungslehre ein in sich geschlossenes Gebiet der technischen Physik darstellt. Die Behandlungsweise der Schwingungen verschiedenster Art ist im Grunde genommen die gleiche, so daß ein Zerhacken des Stoffes nach physikalischen Teilgebieten innerlich nicht begründet ist. Deshalb ist eine zusammenfassende Darstellung der gesamten technischen Schwingungslehre, wie sie Hort in seinem Buche gibt, ein sehr wünschenswertes und zweifellos auch ein sehr reizvolles Unternehmen.

Verf. beginnt mit den einfachsten Beispielen für freie, ungedämpfte Schwingungen; es folgt ein Kapitel über freie gedämpfte Schwingungen, wobei auch schon quadratische Dämpfung berücksichtigt wird. Das 3. Kapitel beschäftigt sich mit den einfachsten Beispielen für erzwungene Schwingungen und im 4. Kapitel werden die Instrumente zur Aufzeichnung von Schwingungen besprochen. Auf diese der allgemeinen Einführung dienenden Kapitel folgt ein kurzer Überblick über die allgemeinen Grundlagen aus der theoretischen Mechanik (5. Kapitel) und über die wichtigsten analytischen und graphischen Methoden (6. Kapitel) der Schwingungsbehandlung. Sodann wendet sich Verf. spezielleren Fragen zu, zunächst den Schwingungen mit einem Freiheitsgrad in der Maschinentechnik (7. Kapitel). An der Spitze des nächsten Kapitels über Schwingungen mit mehreren Freiheitsgraden stehen die technischen Anwendungen des Doppelpendels. Es folgen (9. Kapitel) die Schwingungserscheinungen bei Fahrzeugen (Schwingungen von Wasser- und Luftfahrzeugen und von Lokomotiven) und die Anwendungen des Kreisels in der Technik (10. Kapitel). Sodann werden die Schwingungen von Saiten, Membranen, Platten, Stäben, die Schiffsvibrationen, Schwingungen von Leuchttürmen, Brücken und Fachwerken und ähnliche Probleme behandelt (11. Kapitel). Kapitel 12 und 13 beschäftigen sich mit den Schwingungen von Flüssigkeiten und von Gasen. Im 14. Kapitel werden elektrisch-mechanische Schwingungen mit besonderer Berücksichtigung der Schallsender und Schallempfänger besprochen, im 15. Kapitel Koppelschwingungen und im 16. die Schwingungserzeugung durch unperiodische Kräfte, wobei auch die Schwingungen in Elektronenröhren mitbehandelt werden. Kapitel 17 enthält die elektromagnetischen Schwingungsvorgänge auf geradlinig ausgestreckten Leitern (Telegraphengleichung, Telephon- und Telegraphenkabel) und Kapitel 18 diejenigen im Raume. Das letzte Kapitel ist in der Hauptsache den sogenannten pseudoharmonischen Schwingungen (Theorie der Kombinationstöne) gewidmet. Eine ausführliche Literaturübersicht sowie Sach- und Namenverzeichnis beschließen das Buch.

Gegenüber der ersten Auflage sind namentlich die elektromagnetischen Schwingungen ausführlicher behandelt worden. Wenn sie auch jetzt noch etwas stark in den Hintergrund treten, so läßt sich das wohl kaum vermeiden, soll nicht der Umfang des Buches gar zu sehr anschwellen. Im ganzen genommen scheint dem Referenten die schwierige Frage der Auswahl und Anordnung des Stoffes in glücklicher Weise gelöst zu sein. Die Darstellung zeichnet sich durch besondere Einfachheit und Klarheit aus. Besonders zu rühmen ist es, daß trotz der erstaunlich großen Zahl der behandelten Einzelprobleme die größeren Gesichtspunkte nicht zu kurz kommen. Das Hortsche Buch gehört nach Ansicht des Ref. zu den schönsten Büchern der technisch-physikalischen Literatur und wird jedem, der es liest, reiche Belehrung und Anregung geben.

E. Waetzmann.

H. A. Lorentz, A. Einstein, H. Minkowski, Das Relativitätsprinzip. Eine Sammlung von Abhandlungen. Mit einem Beitrag von H. Weyl und Anmerkungen von A. Sommerfeld und Vorwort von O. Blumenthal. (Fortschritte der mathematischen Wissenschaften in Monographien. Herausgegeben von O. Blumenthal. Heft 2.) gr. 8⁰. 159 S. Vierte Auflage. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1922. M. 40.—, geb. M. 48.— u. T.-Z.

Trotz der vielen guten und weniger guten Lehrbücher der Relativitätstheorie ist es manchmal nötig, die grundlegenden Abhandlungen selbst zu lesen. Eben deshalb ist die vorliegende Sammlung willkommen. Die dritte Auflage enthielt außer den grundlegenden Abhandlungen über die spezielle Relativitätstheorie die wichtigsten von denen, in welchen Einstein die Prinzipien der allgemeinen Relativitätstheorie niedergelegt hatte. In der vierten Auflage ist auch die Abhandlung von H. Weyl über Gravitation und Elektrizität aufgenommen worden.

Brody.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a.o. Professor an der Technischen Hochschule Wien Dr. Emil Abel zum ord. Professor für Physikalische Chemie ebenda, Oberregierungsrat, Geheimrat Professor Dr. Eugen Brodhun, Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin, zum Direktor bei dieser Anstalt.

Berufen: Der ord. Professor d. Exp. Physik an der Universität Marburg Dr. Clemens Schäfer zum ord. Professor der Exp. Physik an der Technischen Hochschule Dresden (als Nachfolger von W. Hallwachs).

Gestorben: Der frühere Professor der Chemie an der Western Reserve University in Cleveland Ohio Dr. Edward Williams Morley.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 9. | 1. Mai 1923. Redaktionsschluß für No. 11 am 10. Mai 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte.

I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen.

Von P. Debye und E. Hückel[1]).

§ 1. Einleitung.

Bekanntlich deutet die Arrheniussche Dissoziationshypothese die bei den Elektrolytlösungen beobachteten abnormal großen Werte von osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw., durch die Existenz freier Ionen und der damit Hand in Hand gehenden Vermehrung der Zahl der Einzelteilchen. Die quantitative Theorie stützt sich auf die von van't Hoff herrührende Übertragung der Gesetze idealer Gase auf die verdünnten Lösungen zur Berechnung ihres osmotischen Druckes. Da es möglich ist, diese Übertragung thermodynamisch zu begründen, so besteht kein Zweifel an der Gültigkeit der Grundlagen im allgemeinen.

Bei endlicher Konzentration aber ergeben sich für Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit usw. Werte, welche kleiner sind, als man auf den ersten Blick beim Vorhandensein einer vollkommenen Dissoziation der Elektrolyte in Ionen erwarten müßte. Ist z. B. P_k der osmotische Druck, welcher sich nach dem klassischen van't Hoffschen Gesetz für vollkommene Dissoziation ergibt, so ist der tatsächlich zu beobachtende osmotische Druck kleiner, so daß

$$P = f_0 P_k,$$

wobei in Übereinstimmung mit Bjerrum[2]) der hiermit eingeführte „osmotische Koeffizient" f_0, unabhängig von jeder Theorie, jene Abweichungen messen soll und als Funktion von Konzentration, Druck und Temperatur beobachtbar ist. In Wirklichkeit beziehen sich solche Beobachtungen nicht unmittelbar auf den osmotischen Druck selber, sondern auf Gefrierpunktserniedrigung, bzw. Siedepunktserhöhung, welche beide aus thermodynamischen Gründen mit Hilfe desselben osmotischen Koeffizienten f_0 aus ihren nach dem van't Hoffschen Gesetz für vollkommene Dissoziation folgenden Grenzwerten ableitbar sind.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung des Auftretens jenes osmotischen Koeffizienten ist die klassische, wonach nicht alle Moleküle in Ionen dissoziiert sind, sondern zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen ein Gleichgewicht besteht, welches von der Gesamtkonzentration, sowie von Druck und Temperatur abhängt. Die Zahl der freien Einzelteilchen ist dementsprechend variabel, und zwar würde sie direkt proportional f_0 zu setzen sein. Die quantitative Theorie dieser Abhängigkeiten, soweit sie sich auf die Konzentration beziehen, stützt sich auf den Guldberg-Waageschen Ansatz, die Abhängigkeit der in diesem Ansatz auftretenden Gleichgewichtskonstanten von Temperatur und Druck ist nach van't Hoff auf thermodynamischem Wege zu bestimmen. Auch der ganze Komplex von Abhängigkeiten, mit Einschluß des Guldberg-Waageschen Ansatzes kann, wie Planck zeigte, thermodynamisch begründet werden.

Da die elektrische Leitfähigkeit nur durch die Ionen bedingt wird und nach der klassischen Theorie aus f_0 die Zahl der Ionen ohne weiteres folgt, so erhebt diese Theorie die Forderung des unmittelbaren, bekannten Zusammenhanges zwischen den beiden Abhängigkeiten von Leitfähigkeit einerseits, osmotischem Druck andererseits von der Konzentration.

Eine große Gruppe von Elektrolyten, die starken Säuren, Basen und die Salze derselben, zusammengefaßt unter dem Namen der „starken"

---

1) Angeregt wurde ich zu den vorliegenden Überlegungen durch einen Vortrag von E. Bauer in der hiesigen Physikalischen Gesellschaft über die Ghoshschen Arbeiten. Die allgemeinen Gesichtspunkte, von denen hier zur Berechnung von Gefrierpunktserniedrigung, sowie der Leitfähigkeit ausgegangen wird, führten mich unter anderem zu dem Grenzgesetz mit der zweiten Wurzel der Konzentration. Ich konnte darüber im Winter 1921 im hiesigen Kolloquium berichten. Unter der tätigen Mithilfe meines Assistenten Dr. E. Hückel fand dann im Winter 1922 die eingehende Diskussion der Ergebnisse und ihre Zusammenfassung statt. P. Debye.

2) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 231, 1918.

Elektrolyte, zeigt nun von den nach der klassischen Theorie geforderten Abhängigkeiten ausgesprochene Abweichungen, welche bemerkenswerterweise umso klarer hervortreten, je verdünnter die Lösungen sind[1]). So ist es, wie im Laufe der Entwicklung erkannt wurde, nur mit einer gewissen Annäherung möglich, aus f_0, auf dem nach der klassischen Theorie geforderten Wege, auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration zu schließen. Aber auch die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten f_0 selber von der Konzentration wird ganz unrichtig wiedergegeben. Bei stark verdünnten Lösungen nähert sich f_0 dem Werte 1; trägt man nun $1 - f_0$ als Funktion der Konzentration c auf, so verlangt die klassische Theorie für binäre Elektrolyten, wie etwa KCl, daß diese Kurve in den Nullpunkt einmündet mit einer endlichen (durch die Gleichgewichtskonstante K bestimmten) Tangente. Zerfällt das Molekül des Elektrolyten allgemein in ν Ionen, so ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz für kleine Konzentrationen:

$$1 - f_0 = \frac{\nu - 1}{\nu} \frac{c^{\nu-1}}{K},$$

so daß in Fällen, wo der Zerfall in mehr als 2 Ionen stattfindet, die fragliche Kurve sogar eine Berührung höherer Ordnung mit der Abszissenachse aufweisen müßte. Den Komplex dieser Abhängigkeiten stellt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz dar.

Tatsächlich zeigen die Beobachtungen an starken Elektrolyten ein ganz abweichendes Verhalten. Die experimentelle Kurve verläßt den Nullpunkt unter einem rechten Winkel[2]) mit der Abszissenachse, unabhängig von der Ionenzahl ν. Alle vorgeschlagenen, praktischen Interpolationsformeln versuchen dieses Verhalten darzustellen, indem sie $1 - f_0$ einer gebrochenen Potenz (kleiner als 1, etwa $^1/_2$ oder $^1/_3$) der Konzentration proportional setzen. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei der Extrapolation der Leitfähigkeit auf unendliche Verdünnung, welche nach Kohlrausch unter Benutzung einer Potenz $^1/_2$ erfolgen soll.

Es ist klar, daß unter diesen Umständen die klassische Theorie nicht beibehalten werden kann. Das ganze experimentelle Material weist vielmehr deutlich darauf hin, daß sie auch in ihren Grundzügen zu verlassen ist, und insbesondere nicht ein auf Grund des Guldberg-Waageschen Ansatzes berechenbares Gleichgewicht den wirklichen Erscheinungen entspricht.

1) Eine zusammenfassende Darstellung über diesen Gegenstand verfaßte L. Ebert, Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 18, 134, 1921.

2) Vgl. Fig. 2.

W. Sutherland[1]) hat 1907 die Theorie der Elektrolyte überhaupt auf der Annahme einer vollkommenen Dissoziation aufbauen wollen. Seine Arbeit enthält manche gute Gedanken. N. Bjerrum[2]) ist aber wohl derjenige, der zuerst zu einer richtig abgegrenzten Formulierung jener Hypothese gekommen ist. Er hat klar ausgesprochen und begründet, daß bei den starken Elektrolyten von einem Gleichgewicht zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen überhaupt nichts bemerkbar ist, daß vielmehr zwingende Gründe bestehen, solche Elektrolyte bis zu großen Konzentrationen als vollständig in Ionen zerfallen anzusehen. Erst beim Übergang zu schwachen Elektrolyten treten undissoziierte Moleküle wieder auf. Damit fällt die klassische Erklärung als alleinige Grundlage für die Veränderlichkeit z. B. des osmotischen Koeffizienten dahin und es entsteht die Aufgabe nach einer bis dahin übersehenen Wirkung der Ionen zu suchen, welche trotz Abwesenheit einer Assoziation die Verminderung von f_0 mit zunehmender Konzentration erklären könnte.

In neuerer Zeit hat sich unter dem Einflusse von Bjerrum der Eindruck befestigt, daß die Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte, welche die Ionen aufeinander ausüben und welche infolge der relativ enormen Größe des elektrischen Elementarquantums stark ins Gewicht fallen sollten, die gesuchte Erklärung liefern muß. Von solchen Kräften ist in der klassischen Theorie nicht die Rede, sie behandelt vielmehr die Ionen als voneinander ganz unabhängige Bestandteile. Die gedachte Theorie entspricht etwa dem Schritte, den man macht, wenn man mit van der Waals von den Gesetzen der idealen zu denen der wirklichen Gase übergeht. Nur wird sie ganz andere Hilfsmittel heranzuziehen haben, weil die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen nur mit dem Quadrate des Abstandes abnehmen und sich dadurch wesentlich unterscheiden von den Molekularkräften, welche mit zunehmendem Abstande viel schneller verschwinden.

Für den osmotischen Koeffizienten existiert eine Rechnung im angedeuteten Sinne von Milner[3]). Sie ist in ihrem Aufbau einwandfrei, führt aber über mathematische Schwierigkeiten, welche nicht ganz überwunden werden und erreicht ihr Resultat nur in Form einer graphisch bestimmten Kurve für die Abhängigkeit zwischen $1 - f_0$ und der Konzentration.

1) W. Sutherland, Phil. Mag. 14, 1, 1907.

2) Proceedings of the seventh international congress of applied chemistry, London May 27th to June 2nd, 1909. Section X: A new form for the electrolytic dissociation theory.

3) Milner, Phil. Mag. 23, 551, 1912; 25, 743, 1913.



Überdies wird aus dem Folgenden hervorgehen, daß der Vergleich mit der Erfahrung, den Milner anstellt, die Zulässigkeit seiner Vernachlässigungen bei viel zu hohen Konzentrationen supponiert, bei denen tatsächlich die von Milner nicht in Rechnung gestellten individuellen Eigenschaften der Ionen schon eine sehr wesentliche Rolle spielen. Trotzdem wäre es ungerecht, wollte man die Milnerschen Rechnungen zurückstellen hinter den Rechnungen neueren Datums von J. Ch. Ghosh[1]) über denselben Gegenstand. Wir werden im Folgenden darauf zurückzukommen haben, warum wir den Ghoshschen Rechnungen weder in ihrer Anwendung auf die Leitfähigkeit noch in ihrer immerhin durchsichtigeren Anwendung auf den osmotischen Druck beipflichten können. Wir sind sogar gezwungen, seine Berechnung der elektrostatischen Energie eines ionisierten Elektrolyten, welche allen seinen weiteren Schlüssen zugrunde liegt, als prinzipiell verfehlt zu bezeichnen.

Ganz ähnlich wie für den osmotischen Koeffizienten liegen die Verhältnisse bei der Berechnung der Leitfähigkeit. Auch hier muß die Theorie die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der Ionen in bezug auf ihre Beweglichkeit zu fassen suchen. Ein Versuch in dieser Richtung rührt von P. Hertz[2]) her. Er überträgt die Methoden der kinetischen Gastheorie und findet tatsächlich eine gegenseitige Behinderung der Ionen. Indessen scheint uns die Übertragung jener Methoden und insbesondere das Operieren mit Begriffen, welche der freien Weglänge bei verdünnten Gasen entsprechen, auf den Fall freier Ionen mitten zwischen den Molekülen des Lösungsmittels schwerwiegenden Bedenken Platz zu lassen. Tatsächlich ist denn auch das Endresultat von Hertz für kleine Konzentrationen unvereinbar mit den experimentellen Ergebnissen.

In dieser ersten Notiz werden wir uns ausschließlich beschäftigen mit dem „osmotischen Koeffizienten f_0" und einem ähnlichen von Bjerrum benutzten[3]) und in seiner Bedeutung hervorgehobenen „Aktivitätskoeffizienten f_a". Auch bei solchen (schwachen) Elektrolyten nämlich, bei denen eine merkliche Zahl von undissoziierten Molekülen vorhanden ist, kann dieselbe nicht einfach nach dem Guldberg-Waageschen Ansatz in seiner klassischen Form

$$c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_n^{\mu_n} = K$$

($c_1, c_2, \ldots c_n$ Konzentrationen, K Gleichgewichtskonstante) bestimmt werden. Man wird vielmehr mit Rücksicht auf die elektrostatischen Kräfte der Ionen untereinander statt K zu schreiben haben

$$f_a K,$$

unter Einführung eines Aktivitätskoeffizienten[1]) f_a. Dieser Koeffizient wird ebenso wie f_0 von der Ionenkonzentration abhängen. Zwar besteht nach Bjerrum zwischen f_a und f_0 ein thermodynamisch zu begründender Znsammenhang, aber die Abhängigkeit der beiden Koeffizienten von der Konzentration ist eine verschiedene.

Die ausführliche Behandlung der Leitfähigkeit behalten wir einer folgenden Notiz vor, eine Einteilung, welche innerlich begründet ist. Während nämlich die Bestimmung von f_0 und f_a geschehen kann unter alleiniger Heranziehung reversibler Prozesse, führt die Berechnung der Beweglichkeit über wesentlich irreversible Prozesse, bei denen ein unmittelbarer Zusammenhang mit den thermodynamischen Grundgesetzen nicht mehr besteht.

§ 2. Grundlagen.

Bekanntlich wird in der Thermodynamik gezeigt, daß die Eigenschaften eines Systems völlig bekannt sind, falls einer der vielen möglichen thermodynamischen Potentiale als Funktion der richtig gewählten Variabeln gegeben ist. Der Form, in der die auf den gegenseitigen elektrischen Wirkungen beruhenden Glieder erscheinen, würde es entsprechen, wenn wir als Grundfunktion die Größe[2])

$$G = S - \frac{U}{T} \tag{1}$$

(S = Entropie, U = Energie, T = absolute Temperatur) wählen würden. Als Variable sind hier (neben den Konzentrationen) Volumen und Temperatur naturgemäß, da

$$dG = \frac{p}{T}\,dV + \frac{U}{T^2}\,dT. \tag{1'}$$

Die Rechnungen, welche im Folgenden auszuführen sind, unterscheiden sich von den klassischen durch die Berücksichtigung der elektrischen

1) J. Ch. Ghosh, Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 627, 707, 790, 1918; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.
2) P. Hertz, Ann. d. Phys. (4) **37**, 1, 1912.
3) N. Bjerrum, l. c. und Zeitschr. f. anorgan. Chem. **109**, 275, 1920.

1) Der hier eingeführte Aktivitätskoeffizient f_a ist nicht ganz identisch mit dem von Bjerrum eingeführten. Bjerrum zerlegt nämlich unsern Koeffizienten f_a in ein Produkt von Koeffizienten, welche den einzelnen Ionenarten als charakteristisch zugehören sollen. (Vgl. § 8.)
2) Das Potential G unterscheidet sich von der Helmholtzschen freien Energie $F = U - TS$ nur durch den Faktor $-\frac{1}{T}$. An sich ist dieser Unterschied ganz unwesentlich; wir definieren so, wie es im Text geschieht, um den direkten Anschluß an die Plancksche Thermodynamik zu haben.

Ionenwirkungen. Dementsprechend zerlegen wir U in zwei Bestandteile, einen klassischen Anteil U_k und eine elektrische Zusatzenergie U_e:

$$U = U_k + U_e.$$

Bedenkt man, daß nach (1)

$$T^2 \frac{\partial G}{\partial T} = U, \tag{2}$$

und zerlegt das Potential G ebenfalls in zwe Teile:

$$G = G_k + G_e,$$

so findet man nach (2)

$$G_e = \int \frac{U_e}{T^2} dT. \tag{3}$$

Unsere Hauptaufgabe besteht also darin, die elektrische Energie U_e einer Ionenlösung zu bestimmen. Für die praktische Verwertung ist aber das Potential G nicht so gut geeignet, wie die auch von Planck bevorzugte Funktion

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}. \tag{4}$$

Wie die Differentialform dieser Definition

$$d\Phi = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT \tag{4'}$$

zeigt, sind nämlich beim Potential Φ Druck und Temperatur die naturgemäßen Variabeln, und da die überwiegende Mehrzahl der Versuche bei konstantem Druck (und nicht bei konstantem Volumen) ausgeführt wird, ist Φ vorzuziehen. Ein Vergleich von (4) mit (1) ergibt

$$\Phi = G - \frac{pV}{T}; \tag{5}$$

ist also nach dem obigen G bekannt, so handelt es sich noch darum, das Zusatzglied $-pV/T$ als Funktion von p und T zu finden und hinzuzufügen. Mit Rücksicht auf (1') kann man schließen

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial G}{\partial V} = \frac{\partial G_k}{\partial V} + \frac{\partial G_e}{\partial V}, \tag{6}$$

und hat so die Zustandsgleichung erhalten, welche bei der Ionenlösung Druck, Volumen und Temperatur miteinander verknüpft. Dieselbe kann so interpretiert werden, daß infolge der elektrischen Ionenwirkungen zum äußeren Druck p noch ein elektrischer Zusatzdruck p_e hinzugekommen ist, zu berechnen nach der Beziehung

$$p_e = -\frac{\partial G_e}{\partial V}. \tag{6'}$$

Wir werden später nebenbei[1]) Gelegenheit haben, diesen elektrischen Druck p_e zu bestimmen, er beträgt für eine wäßrige Lösung z. B. von KCl bei einer Konzentration von 1 Mol pro Liter nur etwa 20 Atm. Es ist also streng genommen nicht richtig, wenn wir für V (als Funktion von p und T) den klassischen Ansatz ohne Berücksichtigung der elektrischen Ionenwirkungen benutzen, da der Druck p_e auch eine Volumänderung hervorruft. Mit Rücksicht darauf aber, daß die Kompressibilität des Wassers so gering ist, daß 20 Atm. nur eine relative Volumänderung von 0,001 hervorrufen, kann für die meisten Anwendungen der elektrische Zusatz zu V (als Funktion von p und T) vernachlässigt werden. Im Sinne dieser Bemerkung werden wir auch Φ zerlegen in einen klassischen Teil und einen elektrischen Zusatzbestandteil

$$\Phi = \Phi_k + \Phi_e \tag{7}$$

und können nach (3)

$$\Phi_e = G_e = \int \frac{U_e}{T^2} dT \tag{7'}$$

setzen. Der klassische Bestandteil Φ_k hat nach Planck die Form:

$$\Phi_k = \sum_0^s N_i (\varphi_i - k \log c_i), \tag{7''}$$

wobei

$$N_0, N_1, \ldots N_i, \ldots N_s$$

die Zahlen der Einzelteilchen in der Lösung bedeuten und N_0 sich speziell auf das Lösungsmittel beziehen soll[1]). Weiter ist das auf das Einzelteilchen bezogene thermodynamische Potential

$$\varphi_i = s_i - \frac{u_i + p v_i}{T}$$

eine von den Konzentrationen unabhängige Größe; k ist die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg und c_i steht für die Konzentration der Teilchenorte i, so daß

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \ldots + N_i + \ldots + N_s},$$

was die Beziehung

$$\sum_0^s c_i = 1$$

nach sich zieht.

Nach Erledigung dieser thermodynamischen Vorbemerkungen kommen wir zur Besprechung der Hauptaufgabe: der Berechnung der elektrischen Energie U_e.

Auf den ersten Blick scheint es, als ob diese Energie unmittelbar auf folgendem Wege

1) Vgl. Anmerkung 1, S. 194.

1) Unsere Bezeichnung weicht insofern von der Planckschen ab, als wir nicht mit den Molzahlen, sondern mit den wirklichen Teilchenzahlen rechnen, was sich mit Rücksicht auf das Folgende zweckmäßiger erweist. Dem entspricht das Auftreten der Boltzmannschen Konstanten k an Stelle der Gaskonstante R. Ein irgendwie wesentlicher Unterschied gegen Planck wird natürlich durch die obige Formulierung nicht bedingt.

zu erhalten wäre. Befinden sich im Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstanten D zwei elektrische Ladungen von der Größe ε und $-\varepsilon$ im Abstande r, so ist ihre gegenseitige potentielle Energie

$$-\frac{1}{D}\frac{\varepsilon^2}{r}.$$

Es sei nun der Einfachheit wegen bei dieser allgemeinen Überlegung an einen binären Elektrolyten wie etwa KCl gedacht, der vollständig in Ionen zerfallen ist, so daß im Volumen V der Lösung $N_1 = N$ Ionen K mit der Ladung $+\varepsilon$ und gleichviel $N_2 = N$ Ionen Cl mit der Ladung $-\varepsilon$ vorhanden sind. Man kann sich dann vorstellen, daß der mittlere Abstand r, der für die Energieberechnung eine Rolle spielt, dem mittleren Abstande der Ionen voneinander gleichkommt, und da das einem Ion zukommende Volumen gleich $V/2N$ ist, dafür setzen

$$r = \left(\frac{V}{2N}\right)^{1/3}.$$

Indem man für r diesen Wert benutzt, würde man die elektrische Energie der Lösung schätzen zu

$$U_e = -N\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}.$$

Tatsächlich geht J. Ch. Ghosh[1]) in dieser Weise vor. Die Überlegung aber ist prinzipiell verfehlt, und die ganze hierauf aufgebaute (durch die Einführung der dritten Wurzel aus der Konzentration praktisch gekennzeichnete) Theorie ist zu verwerfen.

Die (negative) elektrische Energie einer Ionenlösung kommt dadurch zustande, daß, wenn man irgendein Ion ins Auge faßt, in dessen Umgebung im Mittel öfter ungleichnamige als gleichnamige Ionen gefunden werden, eine unmittelbare Folge der zwischen den Ionen wirksamen elektrostatischen Kräfte. Ein charakteristisches Beispiel für einen äußerlich ähnlich liegenden Fall bilden die Kristalle wie $NaCl$, KCl usw., bei denen nach den Braggschen Untersuchungen jedes (auch hier als Ion auftretende) Atom unmittelbar von ungleichnamigen umgeben ist. So richtig es hier ist (in Übereinstimmung mit den genauen Rechnungen von M. Born) die elektrische Energie des Kristalls zu schätzen unter Einsetzung des Abstandes zweier benachbarter ungleichnamiger Atome, so fehlerhaft ist die Überwertung dieses Bildes als Analogiefall, wenn man bei der Lösung den mittleren Abstand $\left(\frac{V}{2N}\right)^{1/3}$ die entsprechende Rolle spielen läßt. Tatsächlich hat hier eine ganz andere Länge für die Energie eine Bedeutung, da die Ionen frei beweglich sind und die gesuchte Länge demnach erst folgen kann auf Grund der Bewertung von Unterschieden in der Wahrscheinlichkeit der Verweilzeiten gleichnamiger und ungleichnamiger Ionen in demselben Volumelement in der Nähe eines hervorgehobenen Ions. Schon hieraus folgt, daß die Temperaturbewegung eine wesentliche Rolle bei der Berechnung von U_e zu spielen hat.

1) l. c.

Rein dimensionsmäßig kann man nicht mehr wie folgendes schließen: Angenommen die Größe der Ionen brauche für große Verdünnungen nicht berücksichtigt zu werden[1]), dann ist eine Energie der oben schon angegebene Ausdruck

$$\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}.$$

Daneben aber spielt die andere durch kT gemessene Energie der Wärmebewegung eine gleichberechtigte Rolle. Es steht also zu erwarten, daß U_e die Form annehmen wird

$$U_e = -N\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3} f\left(\frac{\varepsilon^2}{D}\left(\frac{2N}{V}\right)^{1/3}/kT\right), \quad (8)$$

wobei f eine Funktion des Verhältnisses jener beiden Energien ist, über die man a priori nichts aussagen kann[2]).

Auch die Betrachtung des Grenzfalles hoher Temperaturen führt zu demselben Schluß. Ist nämlich die Energie der Temperaturbewegung eine große und betrachtet man ein Volumelement in der Nähe eines für die Betrachtung besonders hervorgehobenen Ions, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß dort ein gleichnamiges Ion gefunden wird gleich groß wie dieselbe Wahrscheinlichkeit für ein ungleichnamiges. In der Grenze für hohe Temperaturen muß also U_e verschwinden, d. h. der Ausdruck für U_e enthält T auch bei mittleren Temperaturen als wesentlichen Parameter.

§ 3. Berechnung der elektrischen Energie einer Ionenlösung eines ein-einwertigen Salzes.

In einem Volumen V seien N-Moleküle eines ein-einwertigen Salzes (Beispiel KCl) in Ionen zerfallen vorhanden; der Absolutwert der Ladung eines Ions sei ε ($4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.), die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sei D. Wir fassen eines dieser Ionen mit der Ladung $+\varepsilon$ ins Auge und beabsichtigen dessen potentielle Energie u relativ zu den umgebenden Ionen

1) Im Folgenden wird gezeigt werden, daß diese Annahme tatsächlich zutrifft.

2) In Übereinstimmung mit dieser Dimensionsbetrachtung stehen die Überlegungen von O. Klein: Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 5, Nr. 6. 1919 (Festschrift zum 60. Geburtstage von S. Arrhenius).

zu bestimmen. Die direkte Berechnung, wie sie von Milner versucht wurde, indem er jede mögliche Anordnung der Ionen in Betracht zieht und mit ihrer, dem Boltzmannschen Prinzip entsprechenden Wahrscheinlichkeit in die Rechnung eingehen läßt, hat sich als mathematisch zu schwierig erwiesen. Wir ersetzen sie deshalb durch eine andere Betrachtung, bei der die Rechnung von vornherein auf den Mittelwert des von den Ionen erzeugten elektrischen Potentials abzielt.

In einem Punkte P in der Umgebung des hervorgehobenen Ions herrsche im zeitlichen Mittel das elektrische Potential ψ; bringt man ein positives Ion dorthin, so ist die Arbeit $+\varepsilon\psi$, für ein negatives Ion dagegen die Arbeit $-\varepsilon\psi$ zu leisten. In einem Volumelement dV an dieser Stelle wird man deshalb im zeitlichen Mittel nach dem Boltzmannschen Prinzip

$$ne^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}}dV$$

positive und

$$ne^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}}dV$$

negative Ionen finden, wenn $n=\frac{N}{V}$ gesetzt wird. In der Tat muß in der Grenze für $T=\infty$ die Verteilung der Ionen gleichmäßig werden, so daß der Faktor vor der Exponentialfunktion gleich $\frac{N}{V}$, d. h. gleich der Zahl der Ionen einer Sorte pro cm² der Lösung gesetzt werden muß. Mit jenen Angaben ist indessen vorläufig noch nichts zu erreichen, da das Potential ψ des Punktes P noch unbekannt ist. Nach der Poissonschen Gleichung muß aber jenes Potential der Bedingung

$$\Delta\psi=-\frac{4\pi}{D}\varrho$$

genügen, wenn die Elektrizität mit der Dichte ϱ im Medium von der Dielektrizitätskonstante D verteilt ist. Andererseits ist nach dem Obigen

$$\varrho=n\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}}-e^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}}\right)=-2n\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\varepsilon\psi}{kT}; \quad (9)$$

also kann ψ bestimmt werden als Lösung der Gleichung

$$\Delta\psi=\frac{8\pi n\varepsilon}{D}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\varepsilon\psi}{kT}. \quad (10)$$

Je weiter man sich von dem hervorgehobenen Ion entfernt, um so kleiner wird das Potential ψ werden, für größere Entfernung wird man demnach mit genügender Näherung $\mathfrak{Sin}\,\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ durch $\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ ersetzen können. Tut man das, so nimmt (10) die viel einfachere Form an[1])

$$\Delta\psi=\frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}\psi. \quad (10')$$

Darin hat der rechts stehende Faktor von ψ die Dimension eines reziproken Quadrates einer Länge. Wir setzen

$$\varkappa^2=\frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}, \quad (11)$$

so daß $\varkappa$ eine reziproke Länge ist und (10') wird zu

$$\Delta\psi=\varkappa^2\psi. \quad (12)$$

Die somit eingeführte Länge

$$\frac{1}{\varkappa}=\sqrt{\frac{DkT}{8\pi n\varepsilon^2}}$$

ist die wesentlichste Größe unserer Theorie und ersetzt die mittlere Entfernung der Ionen in der von uns abgelehnten Ghoshschen Betrachtung. Setzt man Zahlenwerte ein (vgl. später) und mißt die Konzentration wie gebräuchlich in Mol pro Liter Lösung, so wird, wenn die so gemessene Konzentration mit γ bezeichnet wird

$$\frac{1}{\varkappa}=\frac{3{,}06}{\sqrt{\gamma}}\,10^{-8}\,\text{cm}$$

für Wasser bei 0° C. Die charakteristische Länge erreicht also bei einer Konzentration $\gamma=1$ (1 Mol pro Liter) molekulare Dimensionen.

Wir wollen nunmehr den Gang der Überlegungen unterbrechen, um die physikalische Bedeutung der charakteristischen Länge näher zu beleuchten.

Es sei in eine Elektrolytlösung vom Potential 0 eine Elektrode eingetaucht, deren Oberfläche gegen diese Lösung eine Potentialdifferenz ψ besitzt. Der Übergang von ψ auf 0 wird dann stattfinden in einer Schicht von endlicher Dicke, welche durch die obigen Überlegungen gegeben wird. Benutzen wir (12) und nennen wir z eine Koordinate senkrecht zur Elektrodenoberfläche, so ist nämlich

$$\psi=\Psi e^{-\varkappa z}$$

ein Ansatz, der (12) befriedigt. Da das rechte Glied von (12) im Sinne der Poissonschen Gleichung $-\frac{4\pi}{D}\varrho$ bedeutet, so ist also die mit dem angegebenen Potential verknüpfte Ladungsdichte

---

1) Wir haben auch den Einfluß der folgenden Glieder in der Entwicklung von $\mathfrak{Sin}\,\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ untersucht und konnten dabei feststellen, daß dieser Einfluß auf das Endresultat sehr geringfügig ist. Der Kürze halber wird von der Mitteilung dieser Rechnungen Abstand genommen.

$$\varrho = -\frac{D\varkappa^2}{4\pi}\psi e^{-\varkappa z}.$$

Nach dieser Formel mißt demnach $\frac{1}{\varkappa}$ diejenige Länge, auf der die elektrische Dichte der Ionenatmosphäre auf den $e$ten Teil abnimmt. Unsere charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ ist ein Maß für die Dicke einer solchen Ionenatmosphäre, (d. h. der bekannten Helmholtzschen Doppelschicht); nach (11) ist dieselbe abhängig von Konzentration, Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels[1]).

Nachdem die Bedeutung der Länge $\frac{1}{\varkappa}$ klargestellt ist, soll nunmehr (12) benutzt werden, um die Potential- und Dichteverteilung in der Umgebung des hervorgehobenen Ions mit der Ladung $+\varepsilon$ zu bestimmen. Wir nennen den Abstand von diesem Ion r und führen in (12) räumliche Polarkoordinaten ein. Dann wird (12)

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = \varkappa^2\psi, \qquad (12')$$

und diese Gleichung hat die allgemeine Lösung

$$\psi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A'\frac{e^{\varkappa r}}{r}. \qquad (13)$$

Da ψ im Unendlichen verschwindet, muß $A' = 0$ sein; die Konstante A dagegen muß aus den Verhältnissen in der Nähe des Ions bestimmt werden. Diese Bestimmung wollen wir in zwei Schritten a) und b) ausführen, indem wir unter a) die Annahme machen, daß die Dimensionen des Ions keine Rolle spielen; unter b) die endliche Größe der Ionen in Betracht ziehen. Die Überlegungen unter a) liefern dann das Grenzgesetz für große Verdünnungen, während unter b) die Änderungen fallen, welche an diesem Grenzgesetz für größere Konzentrationen vorzunehmen sind.

a) Ionendurchmesser verschwindend.

Das Potential einer einzigen Punktladung ε in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D wäre

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r},$$

falls in dem Medium keine andern Ionen vorhanden sind. Mit diesem Ausdruck muß unser Potential (13) für unendlich kleine Entfernungen übereinstimmen, also ist

$$A = \frac{\varepsilon}{D}$$

zu setzen und das gesuchte Potential wird:

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r} - \frac{\varepsilon}{D}\frac{1-e^{-\varkappa r}}{r}. \qquad (14)$$

Wir haben gleich das Potential in zwei Bestandteile zerlegt, von denen das erste das durch die umgebenden Ionen unbeeinflußte Potential ist, und von denen der zweite Teil das von der Ionenatmosphäre herrührende Potential darstellt. Für kleine Werte von r wird der Wert dieses letzteren Potentials gleich

$$-\frac{\varepsilon}{D}\varkappa;$$

die potentielle Energie u, welche das hervorgehobene Ion $+\varepsilon$ gegen seine Umgebung besitzt, beträgt also[1])

$$u = -\frac{\varepsilon^2}{D}\varkappa. \qquad (15)$$

Hat man nun eine Reihe von Ladungen e_i und beträgt das Potential jeweilig am Orte einer Ladung ψ_i, so ist nach den Gesetzen der Elektrostatik die gesamte potentielle Energie

$$U_e = \tfrac{1}{2}\sum e_i\psi_i.$$

In unserm Falle, wo N positive Ionen vorhanden sind, von denen jedes gegen seine Umgebung die Potentialdifferenz $-\frac{\varepsilon}{D}\varkappa$ hat, und außerdem N-negative Ionen mit der Potentialdifferenz $+\frac{\varepsilon}{D}\varkappa$ hinzukommen, wird demnach die gesuchte potentielle Energie[2])

$$U_e = \frac{N\varepsilon}{2}\left(-\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) - \frac{N\varepsilon}{2}\left(+\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) = -\frac{N\varepsilon^2\varkappa}{D}. \qquad (16)$$

Dabei ist $\varkappa$ als Funktion der Konzentration durch (11) gegeben, so daß die potentielle Energie der Ionenlösung der zweiten Wurzel aus der Konzentration und nicht wie bei Ghosh

---

1) Es zeigte sich nachträglich die Übereinstimmung der obigen Resultate über die Doppelschicht mit Rechnungen von M. Gouy. Journ. de phys. (4), **9**, 457, 1910 zur Theorie des Kapillarelektrometers. Vielleicht dürfen wir noch darauf aufmerksam machen, daß in diesem Falle die unverkürzte Gleichung (10) eine einfache Lösung zuläßt.

1) Außer dem in der Einleitung erwähnten graphischen Resultat enthält die Milnersche Arbeit eine Fußnote (Phil. Mag. **23**, 575, 1912), wonach im Falle des obigen Textes in unserer Bezeichnungsweise

$$u = -\frac{\varepsilon^2}{D}\varkappa\sqrt{\frac{\pi}{2}}.$$

Eine Ableitung dieser Formel fehlt, sie unterscheidet sich von unserem Resultat durch den Faktor $\sqrt{\frac{\pi}{2}}$.

2) Da es uns nur um die gegenseitige potentielle Energie zu tun ist, muß für ψ_i nicht der Wert des ganzen Potentials, sondern nur der Teil, der von den umgebenden Ladungen herrührt, genommen werden, stets berechnet für den Punkt, in dem sich die Ladung e_i befindet.

der dritten Wurzel derselben Größe proportional wird.

b) Ionendurchmesser endlich.

Wir bemerkten früher, daß die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ bei Konzentrationen von 1 Mol pro Liter die Kleinheit molekularer Dimensionen erreicht. Es muß deshalb bei solchen Konzentrationen unstatthaft sein, das Ion endlicher, molekularer Größe durch eine Punktladung zu ersetzen, so wie das unter a) geschah. Dem Sinne unserer auf der Poissonschen Gleichung aufgebauten Rechnung würde es nicht entsprechen, wollte man detaillierte Vorstellungen über die gegenseitigen Annäherungsabstände der Ionen einführen. Wir wollen vielmehr im Folgenden ein Bild zugrunde legen, wonach ein Ion angesehen wird als eine Kugel vom Radius a, deren Inneres zu behandeln ist wie ein Medium mit der Dielektrizitätskonstante D und in deren Mittelpunkt die Ladung $+\varepsilon$, oder $-\varepsilon$ als Punktladung vorhanden ist. Die Größe a mißt dann offenbar nicht den Ionenradius, sondern steht für eine Länge, welche einen Mittelwert bildet für den Abstand bis auf welchen die umgebenden, sowohl positiven, wie negativen Ionen an das hervorgehobene Ion herankommen können. Dementsprechend wäre a bei völlig gleichdimensionierten positiven und negativen Ionen z. B. von der Größenordnung des Ionendurchmessers zu erwarten. Dabei ist im allgemeinen dieser Ionendurchmesser noch nicht als Durchmesser des wirklichen Ions anzusehen, da die Ionen voraussichtlich ihrer Hydratation entsprechend von einer fest haftenden Schicht Wassermoleküle umgeben zu denken sind. Wir können also durch die oben auseinandergesetzte schematische Berücksichtigung mit Hilfe der Länge a nur eine Näherung an die Wirklichkeit erreichen. Die Diskussion praktischer Fälle (vgl. später) wird allerdings zeigen, daß diese Näherung praktisch eine recht weitgehende ist.

Für das Potential um ein hervorgehobenes Ion ist nach wie vor zu setzen

$$\psi = A \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{17}$$

nur muß die Konstante A jetzt anders bestimmt werden. Nach unseren Voraussetzungen wird im Inneren der Ionenkugel (für ein positives Ion)

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{r} + B \tag{17'}$$

zu setzen sein. Die Konstanten A und B sind aus den Grenzbedingungen an der Oberfläche der Kugel zu bestimmen. Dort, d. h. für $r = a$, müssen sowohl die Potentiale ψ, wie auch die Feldstärken $-\frac{d\psi}{dr}$ stetig ineinander übergehen. Danach wird

$$\left.\begin{aligned} A\frac{e^{-\varkappa a}}{a} &= \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{a} + B, \\ A \cdot e^{-\varkappa a}\frac{1+\varkappa a}{a^2} &= \frac{\varepsilon}{D}\frac{1}{a^2}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

somit

$$A = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{\varkappa a}}{1+\varkappa a}, \quad B = -\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{18'}$$

Der Wert von B stellt das Potential dar, das im Mittelpunkt der Ionenkugel von der Ionenatmosphäre erzeugt wird; demnach erhält man für die potentielle Energie eines positiven Ions gegen seine Umgebung den Ausdruck

$$u = -\frac{\varepsilon^2\varkappa}{D}\frac{1}{1+\varkappa a}. \tag{19}$$

Wie der Vergleich mit (15) zeigt, kommt die Berücksichtigung der Ionengröße lediglich in dem Faktor $1/(1+\varkappa a)$ zum Ausdruck. Für kleine Konzentrationen (n klein) wird nach (11) auch $\varkappa$ klein und die Energie nähert sich ihrem früher für unendlich kleine Ionen angegebenen Wert. Für große Konzentrationen ($\varkappa$ groß) dagegen, nähert sich u allmählich der Größe

$$-\frac{\varepsilon^2}{Da},$$

so daß unsere charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ ihren Einfluß einbüßt, gegen die neue, die Ionengröße messende Länge a.

Mit Hilfe von (19) ergibt sich ähnlich wie unter a) für die gesamte elektrische Energie der Ionenlösung der Ausdruck

$$U_e = -\frac{N}{2}\frac{\varepsilon^2\varkappa}{D}\left[\frac{1}{1+\varkappa a_1} + \frac{1}{1+\varkappa a_2}\right], \tag{20}$$

wenn wir, wie das offenbar angezeigt ist, die positiven Ionen durch einen Radius a_1, die negativen aber durch einen andern Radius a_2 charakterisieren. Wir könnten nun (16) oder (20) sofort benutzen, um gemäß den Ausführungen in § 2 unsere thermodynamische Funktion zu bestimmen. Indessen wollen wir zuerst den (20) entsprechenden Ausdruck für die Energie einer beliebigen Ionenlösung angeben, indem wir die im Interesse der Übersichtlichkeit eingeführte Beschränkung auf ein-einwertige Salze nunmehr aufheben.

§ 4. Die potentielle Energie einer beliebigen Ionenlösung.

In einer Lösung seien vorhanden

$$N_1 \ldots N_i \ldots N_s$$

Ionen verschiedener Art mit den Ladungen

$$z_1 \ldots z_i \ldots z_s,$$

so daß die ganzen Zahlen $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$ die Wertigkeiten messen und sowohl positiv wie negativ sein können. Da die Gesamtladung Null ist, muß

$$\sum N_i z_i = 0$$

sein. Neben den Gesamtzahlen N_i seien außerdem die Ionenzahlen pro cm^3

$$n_1 \ldots n_i \ldots n_s$$

eingeführt.

Es wird wieder irgendein Ion hervorgehoben und um dieses das Potential bestimmt nach der Poissonschen Gleichung

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi}{D} \varrho.$$

Die Dichte der Ionen i ter Art ergibt sich nach dem Boltzmannschen Prinzip zu

$$n_i e^{-z_i \frac{\varepsilon \psi}{kT}},$$

so daß

$$\varrho = \varepsilon \sum n_i z_i e^{-z_i \frac{\varepsilon \psi}{kT}},$$

und die Grundgleichung wird

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D} \sum n_i z_i e^{-z_i \frac{\varepsilon \psi}{kT}}. \qquad (21)$$

Benutzen wir wieder die Entwicklung der Exponentialfunktion des vorigen Paragraphen, so wird statt (21) praktisch die Gleichung

$$\Delta \psi = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2 \psi \qquad (21')$$

zugrunde zu legen sein, da wegen der Bedingung

$$\sum n_i z_i = 0$$

das erste Entwicklungsglied verschwindet. Im allgemeinen Falle ist also das Quadrat $\frac{1}{\varkappa^2}$ unserer charakteristischen Länge zu definieren durch die Gleichung[1])

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2, \qquad (22)$$

während die Potentialgleichung ihre frühere Form

$$\Delta \psi = \varkappa^2 \psi$$

beibehält.

Nun werde wieder irgendein Ion hervorgehoben und das Potential ψ in dessen Umgebung bestimmt. In Übereinstimmung mit den Ausführungen des vorhergehenden Paragraphen wird wieder

1) Da für ein-einwertige Salze $n_1 = n_2 = n$ und $z_1 = -z_2 = 1$, so stimmt der allgemeine Ausdruck (22) für $\varkappa^2$ mit dem früher (vgl. 11) für diesen Spezialfall angegebenen überein.

$$\psi = A \frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

für das Feld außerhalb des Ions.

Hat das Ion die Ladung $z_i \varepsilon$ und kommt für dieses ein Annäherungsabstand a_i in Frage, so wird im Innern der Ionenkugel

$$\psi = \frac{z_i \varepsilon}{D} \frac{1}{r} + B,$$

während die Konstanten A und B sich ergeben zu

$$A = \frac{z_i \varepsilon}{D} \frac{e^{\varkappa a_i}}{1 + \varkappa a_i}, \quad B = -\frac{z_i \varepsilon \varkappa}{D} \frac{1}{1 + \varkappa a_i}.$$

Dem angegebenen Werte von B entspricht die potentielle Energie

$$u = -\frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{D} \frac{1}{1 + \varkappa a_i}$$

des hervorgehobenen Ions gegen seine Ionenatmosphäre, während die gesamte elektrische Energie der Ionenlösung, wie leicht ersichtlich, den Betrag

$$U_e = -\sum \frac{N_i z_i^2}{2} \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D} \frac{1}{1 + \varkappa a_i} \qquad (23)$$

erreicht. Die reziproke Länge $\varkappa$ ist dabei im allgemeinen Falle durch (22) definiert[1]).

§ 5. Das elektrische Zusatzglied zum thermodynamischen Potential.

In § 2 kamen wir zum Resultat, daß das von der gegenseitigen Wirkung der Ionen herrührende Glied im Potential

$$G = S - \frac{U}{T}$$

zu bestimmen war nach der Gleichung

$$G_e = \int \frac{U_e}{T^2} dT.$$

Benutzen wir nun für U_e, um gleich den allgemeinen Fall zu erledigen, den in (23) angegebenen Ausdruck, so ist bei der Integration zu bedenken, daß nach (22) die in diesem Ausdruck vorkommende reziproke Länge die Temperatur enthält. Übersichtlicher wird die Rechnung, wenn zunächst aus (22) geschlossen wird

$$2\varkappa d\varkappa = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{Dk} \sum n_i z_i^2 \frac{dT}{T^2},$$

wobei D als temperaturunabhängig angesehen wird[2]), und dann als Integrationsvariable nicht T, sondern $\varkappa$ benutzt wird. So ergibt sich

1) Aus dem angegebenen Ausdruck für U_e kann unmittelbar auf die Verdünnungswärme geschlossen werden. Wir überzeugten uns, daß der theoretische Wert den Beobachtungen entspricht.

2) Tatsächlich ergibt eine direkte kinetische Theorie des osmotischen Druckes, über welche an anderer Stelle (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique) berichtet wird, die Gültigkeit des endgültigen Ausdrucks für G_e unabhängig von dieser Annahme. Für eine Diskussion der thermodynamischen Rechnung können wir verweisen auf B. A. M. Cavanagh, Phil. Mag. 43, 606, 1922.

$$G_e = -\frac{k}{4\pi \sum n_i z_i^2} \sum N_i z_i^2 \int \frac{x^2 dx}{1 + x a_i}. \quad (24)$$

Setzt man abkürzend die Zahl

$$x a_i = x_i, \quad (25)$$

so findet man

$$\int\limits^{x=x} \frac{x^2 dx}{1 + x a_i} = \frac{1}{a_i^3} \int\limits^{u=x_i} \frac{u^2 du}{1 + u} = \frac{1}{a_i^3} \left\{ \text{const} + \log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2 \right\}.$$

Die Integrationskontante ist so zu bestimmen, daß in der Grenze für unendliche Verdünnung der elektrische Zusatz G_e zum Gesamtpotential verschwindet. Da x nach (22) proportional $\sqrt{\sum n_i z_i^2}$ ist, so entspricht $x = 0$ dem Falle der unendlichen Verdünnung. Dementsprechend muß die Konstante in der geschweiften Klammer so bestimmt werden, daß für $x_i = 0$ der Klammerausdruck ebenfalls verschwindet, und da in dieser Grenze

$$\log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2$$

den Wert $-\frac{3}{2}$ annimmt, so ist

$$\text{const.} = \tfrac{3}{2}$$

zu setzen. Damit wird dann

$$\int \frac{x^2 dx}{1 + x a} = \frac{1}{a_i^3} \left\{ \tfrac{3}{2} + \log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2 \right\}$$

und

$$G_e = \frac{k}{4\pi \sum n_i z_i^2} \sum \frac{N_i z_i^2}{a_i^3} \left\{ \tfrac{3}{2} + \log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2 \right\}. \quad (26)$$

Die Funktion in der geschweiften Klammer hat nach Potenzen von x_i entwickelt die Form

$$\tfrac{3}{2} + \log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2 = \\ = \frac{x_i^3}{3} - \frac{x_i^4}{4} + \frac{x_i^5}{5} - \frac{x_i^6}{6} + \cdots;$$

setzt man deshalb abkürzend

$$\chi_i = \chi(x_i) = \\ = \frac{3}{x_i^3} \left\{ \tfrac{3}{2} + \log(1 + x_i) - 2(1 + x_i) + \tfrac{1}{2}(1 + x_i)^2 \right\}, \quad (27)$$

so nähert sich χ für kleine Konzentrationen dem Werte 1 und ist entwickelbar in der Form

$$\chi_i = 1 - \tfrac{3}{4} x_i + \tfrac{3}{5} x_i^2 - \ldots \quad (27')$$

Unter Einführung dieser Funktion und Berücksichtigung der Definitionsgleichung (22) für x^2, läßt sich unser Zusatz zum thermodynamischen Potential auch auf die Form bringen[1])

$$G_e = \sum N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{DT} \frac{x}{3} \chi_i, \quad (28)$$

wobei der Übersichtlichkeit wegen der Ausdruck (22) für x, wonach

$$x^2 = \frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2$$

ist, noch einmal auch hier explizite wiederholt sei.

Für kleine Konzentrationen entfällt daher in G_e auf jedes Ion ein Beitrag, der proportional x, d. h. proportional der Wurzel aus der Konzentration ist. Würde man die endlichen Abmessungen der Ionen vernachlässigen, so wäre nach (27') und (25) χ_i durchweg gleich 1 zu setzen und jene Abhängigkeit würde als für alle Konzentrationen gültig erscheinen. Die ganze Abhängigkeit von der Ionengröße, welche den individuellen Eigenschaften der Ionen Rechnung trägt, wird also durch die Funktion χ nach (27) oder (27') gemessen. In der Grenze für große Verdünnungen verschwindet aber dieser Einfluß, und die Ionen unterscheiden sich nur mehr sofern ihre Wertigkeit verschieden ist.

1) Der elektrische Zusatzdruck p_e, von dem in § 2 Gleichung (6') die Rede war, ergibt sich aus dieser Formel. Der dort angegebene Zahlenwert wurde in dieser Weise berechnet.

§ 6. Osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung.

Nach den Ausführungen des § 2, mit Rücksich auf (7), (7') und (7'') wird die thermodynamische Funktion Φ der Lösung dargestellt dnrch den Ausdruck

$$\Phi = \sum_0^s N_i (\varphi_i - k \log c_i) + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3D} \frac{x}{T} \chi_i. \quad (29)$$

Dabei ist für den elektrischen Zusatz zu Φ die Gleichung (28) benutzt, in der $\chi_i = \chi(x_i) = \chi(x a_i)$ durch (27) gegeben ist und, wie im vorigen Paragraphen auseinandergesetzt wurde, in der Grenze für unendlich kleine Konzentrationen dem Werte 1 zustrebt. x ist unsere reziproke charakteristische Länge, definiert durch (22), wonach

$$x^2 = \frac{4\pi \varepsilon^2}{DkT} \sum n_i z_i^2.$$

Nach dem im Planckschen Lehrbuch der Thermodynamik eingeschlagenen Verfahren können nun die Gesetze der in der Überschrift genannten Erscheinungen alle durch Differentiation aus (29) erschlossen werden. Die Bedingung für das Gleichgewicht beim Übergang einer Menge δN_0-Moleküle des Lösungs-



mittels aus der Lösung in die jeweilige andere Phase lautet bekanntlich

$$\delta\Phi + \delta\Phi' = 0,$$

wenn Φ' das thermodynamische Potential jener zweiten Phase bedeutet. Wir setzen

$$\Phi' = N_0' \varphi_0' \tag{30}$$

und wollen die Rechnung ausführen für den Fall des Gleichgewichtes zwischen Lösung und ausgefrorenem Lösungsmittel, mit Rücksicht auf die Tatsache, daß für die Gefrierpunktserniedrigung als Funktion der Konzentration die ausgedehntesten und zuverlässigsten Messungen vorliegen. Wir lassen nun N_0 um δN_0 und N_0' um $\delta N_0'$ variieren und erhalten dann sofort

$$\delta(\Phi + \Phi') = \varphi_0' \delta N_0' + (\varphi_0 - k \log c_0)\delta N_0 + \\ + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} \frac{\partial\varkappa}{\partial N_0} \delta N_0, \tag{31}$$

da wie leicht ersichtlich

$$\sum_0^s N_i \delta \log c_i = \sum_0^s N_i \frac{\partial \log c_i}{\partial N_0} \delta N_0$$

den Wert Null hat.

Da nun

$$\delta N_0' = -\delta N_0$$

ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\varphi_0' - \varphi_0 = -k \log c_0 + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} \frac{\partial\varkappa}{\partial N_0}; \tag{32}$$

sie wäre in dieser Form für alle in der Überschrift genannten Erscheinungen zu verwerten und stellt eine Beziehung dar zwischen Druck, Temperatur und Konzentrationen.

In der Definition von $\varkappa$ stellt n_i die Ionenzahl i ter Art pro Volumeneinheit dar, so daß

$$n_i = \frac{N_i}{V}$$

ist, andererseits ist der ganzen Formulierung wie bei **Planck** für das Volumen V der lineare Ansatz

$$V = \sum_0^s n_i v_i = n_0 v_0 + \sum_1^s n_i v_i$$

zugrunde gelegt. Nach (22) wird demnach

$$2\varkappa \frac{\partial\varkappa}{\partial N_0} = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum z_i^2 \frac{N_i v_0}{V^2} = \\ = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{v_0}{V} \sum n_i z_i^2;$$

unter nochmaliger Heranziehung dieser Definitionsgleichung hat man also

$$\frac{\partial\varkappa}{\partial N_0} = -\frac{\varkappa}{2} \frac{v_0}{V},$$

und unsere Gleichgewichtsbedingung nimmt die Form an:

$$\varphi_0 - \varphi_0' = k \log c_0 + v_0 \sum_1^s n_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{6DT} \varkappa \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}. \tag{32'}$$

Die für die fraglichen Effekte charakteristische Konzentrationsfunktion

$$\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa}$$

läßt sich leicht nach (27) berechnen. Nennen wir sie σ_i, so ergibt sie sich unter Beibehaltung der Abkürzung

$$x_i = \varkappa a_i$$

zu

$$\sigma_i = \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} = \\ = \frac{3}{x_i^3}\left[(1 + x_i) - \frac{1}{1 + x_i} - 2\log(1 + x_i)\right]. \tag{33}$$

Für kleine Werte von x_i gilt die Entwicklung

$$\sigma_i = 1 - \tfrac{3}{2} x_i + \tfrac{9}{5} x_i^2 - 2 x_i^3 + \ldots = \\ = \sum_{\nu=0}^{\nu=s} 3 \frac{\nu + 1}{\nu + 3} x_i^\nu,$$

so daß σ_i für kleine Konzentrationen dem Werte 1 zustrebt; für große Konzentrationen verschwindet σ_i wie $3/x_i^2$. Die folgende Tabelle enthält Zahlenwerte für σ als Funktion von $x = \varkappa a$; Fig. 1 stellt den Verlauf der Funktion graphisch dar.

Tabelle I.

x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$	x	$\sigma(x)$
0	1,000	0,4	0,598	0,9	0,370	3,0	0,1109
0,05	0,929	0,5	0,536	1,0	0,341	3,5	0,0898
0,1	0,8[illegible]	0,6	0,486	1,5	0,238	4,0	0,0742
0,2	0,759	0,7	0,441	2,0	0,176	4,5	0,0628
0,3	0,670	0,8	0,403	2,5	0,136	5,5	0,0540

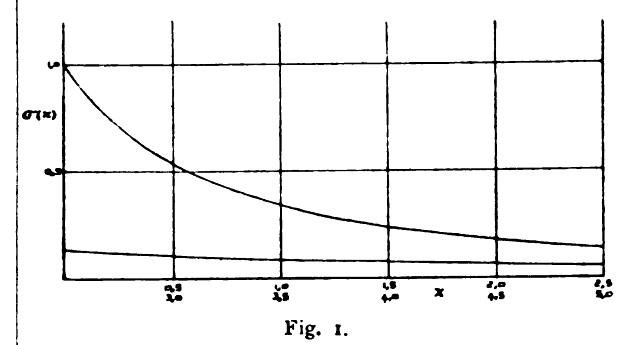


Fig. 1.

Weil wir später Gelegenheit nehmen müssen, auch auf die Gefrierpunktserniedrigung konzentrierter Lösungen einzugehen, so empfiehlt es sich, die Werte jener Erniedrigung aus (32′) zu berechnen, ohne zunächst alle Vereinfachungen einzuführen, welche bei ganz verdünnten Lösungen gestattet sind. Die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels sei T_0, die Gefriertemperatur der Lösung $T_0 - \Delta$, die Schmelzwärme des gefrorenen Lösungsmittels q, die spezifische Wärme des flüssigen Lösungsmittels

bei konstantem Druck c_p und dieselbe Größe für das gefrorene Lösungsmittel c_p'. Dabei sollen die drei letzteren Größen durchweg je auf ein wirkliches Molekül bezogen sein, so daß sie die gebräuchlichen Molgrößen, dividiert durch die Loschmidtsche Zahl darstellen. Nach der Definitionsgleichung für φ wird dann

$$\varphi_0 - \varphi_0' = -\frac{\Delta}{T_0}\frac{q}{T_0} + \frac{\Delta^2}{T_0^2}\left[(c_p - c_p') - \frac{2q}{kT_0}\right].$$

Für c_0 kann

$$c_0 = 1 - \sum_1^s c_i$$

eingesetzt werden. Da weiter

$$\frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} = \sigma_i$$

gesetzt wurde, folgt schließlich

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{q}{kT_0} - \frac{\Delta^2}{T_0^2}\left(\frac{c_p - c_p'}{2k} - \frac{q}{kT_0}\right) = \\ = -\log\left(1 - \sum_1^s c_i\right) - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_1^s v_0 n_i z_i^2 \sigma_i.$$

Wird die Loschmidtsche Zahl N genannt, so ist

$$Nq = Q$$

die Schmelzwärme eines Mols,

$$Nk = R$$

die Gaskonstante und

$$Nc_p = C_p \text{ bzw. } Nc_p' = C_p'$$

die spezifische Wärme pro Mol flüssiges, bzw. festes Lösungsmittel, so daß man auch schreiben kann

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} - \frac{\Delta^2}{T_0^2}\left(\frac{C_p - C_p'}{2R} - \frac{Q}{RT_0}\right) = \\ &= -\log\left(1 - \sum_1^s c_i\right) - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sum_1^s v_0 n_i z_i^2 \sigma_i. \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Für kleine Konzentrationen kann erstens Δ^2/T_0^2 neben Δ/T_0 vernachlässigt werden, zweitens kann

$$-\log\left(1 - \sum_1^s c_i\right) = \sum_1^s c_i$$

gesetzt werden, und drittens kann das Gesamtvolumen mit dem Volumen des Wassers identifiziert werden, indem die Zahl der gelösten Ionen als unendlich klein gegen die Zahl der Wassermoleküle angesehen wird. Dem entspricht es, wenn gesetzt wird

$$v_0 n_i = \frac{v_0}{V} N_i = \frac{N_i}{N_0} = \frac{N_i}{N_0 + \sum_1^s v_i N_i} = c_i.$$

Mit diesen Vernachlässigungen erhält man[1])

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = \sum_1^s c_i\left(1 - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT} z_i^2 \sigma_i\right); \quad (35)$$

wogegen unter denselben Annahmen die klassische Formel

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = \sum_1^s c_i \quad (35')$$

lautet.

1) Es ist nicht nötig, zwischen Ionen und ungeladenen Molekülen einen Unterschied zu machen; kommen beide vor, so hat man für letztere einfach $z_i = 0$ zu setzen. Sind alle Einzelheiten ungeladen, dann werden naturgemäß (35) und (35') identisch.

§ 7. Die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

Das Charakteristische der elektrischen Wirkung der Ionen tritt besonders deutlich hervor in den Grenzgesetzen für große Verdünnungen, wie sie durch (35) dargestellt werden. Wir wollen deshalb die Formeln und Gesetze für diesen Grenzfall besonders behandeln. Die Formel (35) ist anwendbar auf den allgemeinen Fall, daß ein Gemisch von mehreren Elektrolyten vorliegt, die außerdem eventuell nur teilweise in Ionen zerfallen sind. Wir betrachten hier den besonderen Fall, daß eine einzige Molekülart gelöst wurde. Das Molekül sei vollständig in Ionen zerfallen und bestehe aus s-Ionenarten, numeriert mit 1, ... i, ... s, sodaß

$$\nu_1, \quad \ldots \nu_i, \quad \ldots \nu_s$$

Ionen der Arten 1, ... i, ... s das Molekül aufbauen. Die mit jedem dieser Ionen verbundenen Ladungen seien

$$z_1\varepsilon, \quad \ldots z_i\varepsilon, \quad \ldots z_s\varepsilon.$$

(Bei H_2SO_4, zerfallen in den Ionen H und SO_4, wäre z. B.

$$\nu_1 = 2, \quad \nu_2 = 1, \quad z_1 = +1, \quad z_2 = -2,$$

wenn der Index 1 auf die H-Ionen und der Index 2 auf die SO_4-Ionen bezogen wird.)

Da das Molekül als Ganzes ungeladen ist, gilt

$$\sum_1^s \nu_i z_i = 0.$$

Die Lösung bestehe nun aus N_0-Molekülen Lösungsmittel und N-Molekülen des zugesetzten Elektrolyten, wobei N als klein gegen N_0 angesehen wird. Dann ist

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + \sum_1^s N_i} = \frac{N_i}{N_0}.$$

Bedenkt man, daß

$$N_i = \nu_i N$$

ist, und nennt die auf die gelöste Molekülart bezogene Konzentration c, sodaß in der hier benutzten Näherung

$$c = \frac{N}{N_0},$$

so wird

$$c_i = \nu_i c.$$

Die Gleichung (35) für die Gefrierpunktserniedrigung wird dann

$$\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} = f_0 \Sigma c_i = f_0 c \Sigma \nu_i \qquad (36)$$

mit

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i}. \qquad (37)$$

Die Größe f_0 ist der in der Einleitung erwähnte osmotische Koeffizient, denn $f_0 = 1$ würde dem Übergang zur klassischen Theorie entsprechen, wie (35') zeigt. Nennt man noch Δ_k die nach der klassischen Theorie berechnete Gefrierpunktserniedrigung, so ist

$$\frac{\Delta}{\Delta_k} = f_0$$

oder

$$1 - f_0 = \frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}.$$

Die Beziehung (37) zeigt also zunächst in qualitativer Hinsicht, daß die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung kleiner sein muß, als die nach der klassischen Theorie zu erwartende, ein Resultat, das sich für verdünnte Elektrolytlösungen durchweg bestätigt. Die in (37) vorkommenden Abkürzungen $\varkappa$ und σ sind durch die Formeln (22) und (33) (letztere nebst zugehöriger Tabelle) bestimmt. Wie im vorigen Paragraphen auseinandergesetzt wurde, mißt σ_i den Einfluß der endlichen Ionengröße und dieser verschwindet bei ganz geringen Konzentrationen, da dann σ dem Werte 1 zustrebt. Beschäftigen wir uns demnach zunächst mit dem Grenzgesetz, das für ganz große Verdünnungen Gültigkeit haben sollte, so gilt in diesem Grenzfalle

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}. \qquad (38)$$

Andrerseits gilt nach (22)

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \Sigma n_i z_i^2;$$

da aber

$$n_i = \nu_i \frac{N}{V} = \nu_i n$$

ist, unter Einführung der Volumenkonzentration n der gelösten Moleküle, so ist auch

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi n \varepsilon^2}{DkT} \Sigma \nu_i z_i^2.$$

Für ganz geringe Konzentrationen folgt demnach

$$f_0 = 1 - \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma \nu_i} \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}\right)^{3/2}, \qquad (38')$$

wobei $n\Sigma\nu_i$ die Gesamtionenzahl im cm³ der Lösung darstellt und

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}\right)^{3/2} \qquad (39)$$

als Wertigkeitsfaktor bezeichnet werden soll, da er den Einfluß der Ionenwertigkeiten z_i auf die Erscheinungen mißt. Am besten ist es, wenn man nicht f_0 selber, sondern die Abweichung von 1 der Betrachtung unterzieht und so für ganz geringe Konzentrationen schreibt:

$$1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma \nu_i}. \qquad (40)$$

Diese Formel drückt nun erstens aus, wie die Abweichungen $1 - f_0$ von der Konzentration abhängen, und zwar behauptet sie in dieser Hinsicht:

Satz 1.

Für alle Elektrolyte sind in der Grenze für geringe Konzentrationen die prozentualen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Wert der Wurzel aus der Konzentration proportional.

Daß es möglich ist, dieses Gesetz als allgemeines Gesetz auszusprechen, rührt daher, daß alle Elektrolyten für große Verdünnungen als völlig in Ionen zerfallen angesehen werden können. Freilich sind es nur die starken Elektrolyte, bei denen jenes Gebiet des vollständigen Zerfalls praktisch erreicht wird.

An zweiter Stelle macht (39) eine Aussage über den Einfluß der Ionenwertigkeit, die folgendermaßen formuliert werden kann:

Satz 2.

Zerfällt das gelöste Molekül in $\nu_1, \ldots \nu_i, \ldots \nu_s$ Ionen verschiedener Art $1, \ldots i, \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1, \ldots z_i, \ldots z_s$, so sind für geringe Konzentrationen die prozentualen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Wert einem Wertigkeitsfaktor w proportional, welcher sich berechnet zu

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}\right)^{3/2}.$$

Als Beispiel für die Berechnung dieses Wertigkeitsfaktors gelte die folgende Tabelle, bei der in der linken Spalte der Typus des Salzes durch ein Beispiel festgelegt, und in der rechten Spalte der Wert von w angegeben ist:

Tabelle II.

Typus	Wertigkeitsfaktor w
KCl	$1 = 1$
$CaCl_2$	$2\sqrt{2} = 2{,}83$
$CuSO_4$	$4\sqrt{4} = 8$
$AlCl_3$	$3\sqrt{3} = 5{,}20$
$Al_2(SO_4)_3$	$6\sqrt{6} = 16{,}6$

Der Einfluß der Ionen wächst also beträchtlich mit zunehmender Wertigkeit, was ebenfalls dem qualitativen Befunde entspricht.

An dritter Stelle hat schließlich das Lösungsmittel einen Einfluß, und zwar im Sinne der bekannten Nernstschen Anregung zur Erklärung der ionisierenden Kraft von Lösungsmitteln großer Dielektrizitätskonstante. Nach (40) hat man

Satz 3.

Für geringe Konzentrationen sind die prozentualen Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Wert umgekehrt proportional der 3/2ten Potenz der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

Die übrigen noch in (40) vorkommenden Konstanten sind die Ladung des elektrischen Elementarquantums $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. E., die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg und die Temperatur T, wobei letztere sowohl explicite wie implicite auftritt, da die Dielektrizitätskonstante D mit T variiert.

Hat man nun mit verdünnten Lösungen im gewöhnlichen Sinne zu tun, dann kann σ nicht mehr durch 1 ersetzt werden, und es tritt die Gleichung (37) in Kraft, welche explicite lautet:

$$1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma \nu_i} \, \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i z_i^2}. \quad (41)$$

Wie die Tabelle I, sowie die ihr zugrunde liegende Formel (33) zeigt, nimmt σ_i mit zunehmender Konzentration immer weiter ab, und zwar schließlich wie

$$\frac{3}{x_i^2} = \frac{3}{\varkappa^2 a_i^2},$$

d. h. umgekehrt proportional der Konzentration, da $\varkappa$ der Wurzel dieser Größe proportional ist. Nach (41) muß also die Abweichung $1 - f_0$ zunächst für ganz geringe Konzentrationen proportional der Wurzel aus der Konzentration steigen, dann aber bei steigender Konzentration mit Rücksicht auf den Einfluß von σ, d. h. mit Rücksicht auf die endlichen Durchmesser der Ionen ein Maximum erreichen und endlich wieder umgekehrt proportional der Wurzel aus der Konzentration abnehmen. Wenn auch in dieser Aussage eine nicht ganz berechtigte Extrapolation auf größere Konzentrationen der für verdünnte Lösungen spezialisierten Formel (41) enthalten ist, so bleibt die Aussage auch bei näherer Betrachtung konzentrierterer Lösungen (vgl. § 9) qualitativ bestehen. Tatsächlich haben auch die Messungen ein Maximum der Abweichungen $1 - f_0$ als charakteristisches Merkmal der Kurven für die Gefrierpunktserniedrigung ergeben. Allerdings glauben wir, daß die Erscheinungen der Hydratation (vgl. den Schlußparagraphen) ebenfalls einen wesentlichen Einfluß auf die Erzeugung des Maximums besitzen. Ein zahlenmäßiger Vergleich der Theorie mit der Erfahrung wird in § 9 gegeben werden.

§ 8. Das Dissoziationsgleichgewicht.

Beschränkt man sich nicht nur auf starke Elektrolyte, so wird ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen ungespaltenen Molekülen und Ionen bestehen. Aber auch dieses Gleichgewicht wird nicht nach der klassischen Formel zu berechnen sein, weil hier ebenfalls die gegenseitigen elektrischen Kräfte der Ionen störend eingreifen werden. In welcher Weise das nach unserer Theorie quantitativ geschieht, soll hier berechnet werden. Wir gehen wieder aus von dem Ausdruck (29) für das thermodynamische Potential Φ der Lösung

$$\Phi = \sum_0^s N_i(\varphi_i - k \log c_i) + \sum_1^s N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3D} \frac{\varkappa}{T} \chi_i;$$

unter den Einzelteilchen, welche in der Lösung vorhanden sind, befinden sich dann sowohl geladene wie ungeladene. Für letztere ist einfach $z_i = 0$ zu setzen. Das Lösungsmittel sei mit dem Index 0 versehen. Nun nehmen wir in der bekannten Weise eine Variation der Zahlen N_i vor und berechnen die zugehörige Änderung des Potentials. Diese ergibt sich zu

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{i=s} \delta N_i(\varphi_i - k \log c_i) + \sum_{i=1}^{i=s} \delta N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \varkappa \chi_i$$
$$+ \sum_{i=1}^{i=s} N_i \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{3DT} \frac{d(\varkappa\chi_i)}{d\varkappa} \sum_{j=1}^{j=s} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_j} \delta N_j,$$

wenn man berücksichtigt, daß nach der Definitionsgleichung (22)

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{l=1}^{l=s} n_l z_l^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum_{l=1}^{l=s} \frac{N_l z_l^2}{V}$$

die Größe $\varkappa$ von allen Zahlen $N_1 \ldots N_s$ abhängen kann. Vertauscht man in der dritten Summe die Summationsindizes i und j, so kann $\delta\Phi$ auch auf die Form gebracht werden:

$$\delta \Phi = \delta N_0(\varphi_0 - k\log c_0) + \sum_{i=1}^{i=s} \delta N_i \left[\varphi_i - k\log c_i + \frac{\varepsilon^2}{3DT}\left(z_i^2 \varkappa \chi_i + \sum_{j=1}^{j=s} N_j z_j^2 \frac{d(\varkappa\chi_j)}{d\varkappa}\frac{\partial \varkappa}{\partial N_i}\right)\right].$$

Nach der Definition von $\varkappa$ kann aber $\frac{\partial \varkappa}{\partial N_i}$ ausgerechnet werden. Man erhält, falls für das Volumen der lineare Ansatz beibehalten wird,

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \frac{\varkappa}{2\sum_1^s n_l z_l^2} \cdot \frac{z_i^2 - v_i \sum_1^s n_l z_l^2}{V}.$$

Nimmt man nun in üblicher Weise an, daß in der Lösung eine chemische Reaktion stattfinden kann, bei welcher die Proportion besteht

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \ldots \delta N_i : \ldots : \delta N_s = \\ = \mu_1 : \mu_2 : \ldots \mu_i : \ldots \mu_s,$$

so folgt aus dem angegebenen Wert der Variation des Potentials die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_{i=1}^{i=s} \mu_i \log c_i = \sum_{i=1}^{i=s} \frac{\mu_i \varphi_i}{k} + \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \sum_{i=1}^{i=s} \left\{ 2\mu_i z_i^2 \chi_i + \mu_i \left(z_i^2 - v_i \sum_1^s n_j z_j^2\right) \frac{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa \chi_j)}{d\varkappa}}{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2} \right\}. \quad (42)$$

Von der klassischen unterscheidet sich diese Bedingung durch das Zusatzglied rechter Hand. Führt man den Aktivitätskoeffizienten f_a ein, wie in der Einleitung, indem man setzt

$$\sum_1^s \mu_i \log c_i = \log (f_a K),$$

wobei K die klassische Gleichgewichtskonstante bedeutet, so ist der Aktivitätskoeffizient definiert durch die Beziehung

$$\log f_a = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \sum_{i=1}^{i=s} \left\{ 2\mu_i z_i^2 \chi_i + \mu_i \left(z_i^2 - v_i \sum_1^s n_j z_j^2\right) \frac{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa \chi_j)}{d\varkappa}}{\sum_{j=1}^{j=s} n_j z_j^2} \right\}. \quad (43)$$

Nach dieser Formel ist es natürlich möglich, jedes an der Reaktion beteiligte Atom bzw. Molekül mit einem eigenen Aktivitätskoeffizienten zu versehen, indem man setzt

$$\log f_a = \mu_1 \log f_a^1 + \ldots \\ \mu_i \log f_a^i + \ldots \mu_s \log f_a^s \quad (44)$$

mit

$$\log f_a^i = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} \left\{ 2 z_i^2 \chi_i + \left(z_i^2 - v_i \sum_1^s n_j z_j^2\right) \frac{\sum_1^s n_j z_j^2 \frac{d(\varkappa \chi_j)}{d\varkappa}}{\sum_1^s n_j z_j^2} \right\}. \quad (44')$$

Es wird dann aber, wie (44') durch das Auftreten von $\varkappa$ zeigt, dieser auf eine bestimmte Atomart bezogene Koeffizient nicht nur von Größen abhängig, welche sich auf jene Atomart allein beziehen.

Auch hier sind wieder Vereinfachungen möglich bei Beschränkung auf kleinere Konzentrationen. In diesem Falle ist nämlich

$$v_i \sum_1^s n_j z_j^2$$

zu vernachlässigen neben z_i^2; man hat, wenn so verfahren wird, das Volumen der gelösten Substanz als verschwindend angesehen gegenüber dem Volumen der ganzen Lösung. So wird

$$\log f_a^i = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6DkT} z_i^2 \left\{ 2\chi_i + \frac{\sum_1^s n_j z_j^2 \frac{(d\varkappa \chi_j)}{d\varkappa}}{\sum_1^s n_j z_j^2} \right\}. \quad (45)$$

Schließlich kann dann noch der Grenzwert angegeben werden, dem der Aktivitätskoeffizient zustrebt bei größten Verdünnungen. In dieser Grenze, wo der Einfluß der Ionengröße verschwindet, kann $\chi = 1$ gesetzt werden und man erhält

$$\log f_a^i = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{2DkT} z_i^2. \quad (45')$$

Da $\varkappa$ von den Eigenschaften aller Ionen abhängt (durch ihre Wertigkeit beeinflußt wird), so ist auch noch in diesem Grenzfalle der Einzelkoeffizient f_a^i nicht nur Funktion der Eigenschaften des $i$ten Ions. Wir verzichten darauf, das Grenzgesetz ausführlich zu diskutieren und bemerken nur, daß auch hier wieder in der Grenze Proportionalität von $\log f_a$ mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration besteht.

§ 9. Vergleich mit der experimentellen Erfahrung über Gefrierpunktserniedrigung.

In Fig. 2 geben wir zunächst eine Darstellung zur Veranschaulichung des charakteristischen

Verhaltens starker Elektrolyte. Auf der horizontalen Achse ist eine Größe $\nu\gamma$ aufgetragen, welche die Ionenkonzentration mißt, indem γ, wie schon früher ausgeführt, die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter ist[1]), während $\nu = \Sigma\nu_i$ die Anzahl Ionen bedeutet, in welche ein Molekül des Salzes zerfällt. Es wurden vier Vertreter KCl, K_2SO_4, $La(NO_3)_3$ und $MgSO_4$ von vier durch ihre Ionenwertigkeiten unterschiedenen Typen gewählt. KCl zerfällt in zwei einwertige, K_2SO_4 in zwei ein- und ein zweiwertiges, $La(NO_3)_3$ in drei ein- und ein dreiwertiges, $MgSO_4$ in zwei zweiwertige Ionen. Bezeichnen wir die nach der klassischen Theorie bei vollständiger Dissoziation zu erwartende Gefrierpunktserniedrigung mit Δ_k und die wirklich beobachtete mit Δ, so ist der Ausdruck

$$\Theta = \frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}, \tag{46}$$

d. h. die prozentuale Abweichung vom klassischen Wert gebildet und als Ordinate aufgetragen worden. Nach § 7 kann auch

$$\Theta = 1 - f_0 \tag{46'}$$

gesetzt werden; Θ mißt, so dargestellt, die Abweichung des osmotischen Koeffizienten von seinem Grenzwerte 1. Da in wässeriger Lösung

$$\Delta_k = \nu\gamma \cdot 1{,}860^0 \tag{47}$$

ist, entspricht ein Punkt der Abszissenachse für alle Elektrolyte einer Konzentration, die ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Kräfte stets dieselbe Gefrierpunktserniedrigung erzeugen sollte. Wir haben die beobachteten Werte allein eingetragen, ohne die entsprechenden Punkte durch eine Kurve zu verbinden, um jede Beeinflussung zu vermeiden. Dieses Verfahren ist indessen nur dadurch ermöglicht worden, daß in neuerer Zeit einige amerikanische Forscher ganz vorzügliche Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bei geringen Konzentrationen ausgeführt haben. Die Messungen der Fig. 2 stammen von Adams und Hall und Harkins[2]).

Es kommt klar zum Ausdruck, daß die Abweichung Θ nicht, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangen würde, für kleine Konzentrationen proportional der ersten oder sogar einer höheren Potenz der Konzentration steigt. Außer-

1) Bei den Salzen K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ ist statt γ die Konzentration γ' in Mol pro 1000 g Wasser eingesetzt, wie sie von den unten zitierten Autoren angegeben ist, da mangels Messungen der Dichte dieser Salzlösungen bei 273° eine Umrechnung in Mol pro Liter nicht ausführbar war; dies bedeutet bei den hier in Betracht gezogenen geringen Konzentrationen eine nur unerhebliche Abweichung.

2) L. H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 481, 1915 (KCl); L. E. Hall u. W. D. Harkins, ibid. **38**, 2658, 1916 (K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$).

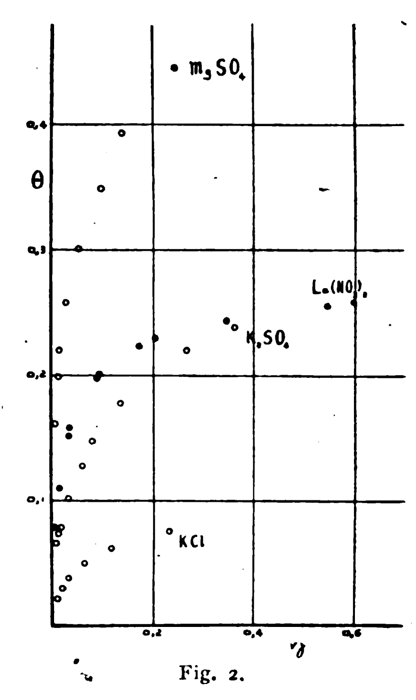


Fig. 2.

dem demonstrieren die Kurven den starken Einfluß der Ionenwertigkeit.

Unsere Theorie verlangt nun, daß bei ganz geringen Konzentrationen die prozentuale Abweichung Θ der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional wird, mit einem Proportionalitätsfaktor, der wesentlich von der Wertigkeit der Ionen abhängt. Nach (39) und (40) ist (wenn das Molekül zerfällt in $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$-Ionen mit den Wertigkeiten $z_1 \dots z_i \dots z_s$)

$$\Theta = 1 - f_0 = w \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} n \Sigma\nu_i} \tag{48}$$

mit dem Wertigkeitsfaktor

$$w = \left(\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\Sigma\nu_i}\right)^{3/2}. \tag{49}$$

Einmal soll nun die Anzahl Ionen n pro cm³ in der Konzentration γ, gemessen in Mol pro Liter, ausgedrückt werden. Wir nehmen für die Loschmidtsche Zahl den Wert $6{,}06 \cdot 10^{23}$ an, dann ist

$$n = 6{,}06 \cdot 10^{20} \gamma .$$

Weiter wird angenommen $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e.s.E., $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg, und da es sich im folgenden um Gefrierpunkte wässeriger Lösungen handelt, $T = 273$. Für die Dielektrizitätskonstante des Wassers nehmen wir die von Drude aus den Messungen berechnete Interpolationsformel, wonach bei 0° C

$$D = 88{,}23$$

wird[1]). Unter Benutzung dieser Zahlen wird ($\Sigma\nu_i = \nu$ gesetzt)

1) Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896.

$$\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}n\nu} = 0{,}231 \cdot 10^8 \sqrt{\nu\gamma}\,\frac{1}{\text{cm}}$$

und damit

$$\Theta = 0{,}270\,w\sqrt{\nu\gamma}. \qquad (50)$$

Die Größe $\varkappa$ von früher ist unter Einsetzung der obigen Zahlenwerte

$$\varkappa = 0{,}231 \cdot 10^8 \sqrt{\nu\gamma}\sqrt{\frac{\Sigma\nu_i z_i^2}{\nu}}\,\frac{1}{\text{cm}}. \qquad (51)$$

In Fig. 3 sind Beobachtungen[1]) über Θ jetzt im Gegensatz zu früher aufgetragen zu der

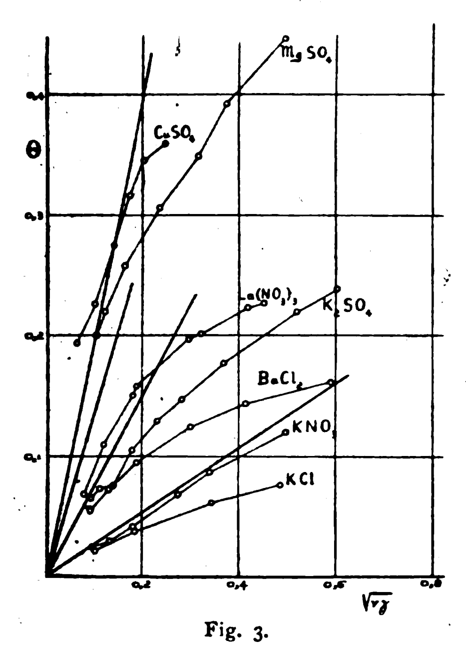


Fig. 3.

Abszisse $\sqrt{\nu\gamma}$, die Beobachtungspunkte wurden jeweilig durch gerade Striche verbunden. Außerdem sind in der Figur vier vom Nullpunkt ausstrahlende gerade Linien eingetragen, welche das Grenzgesetz (50) darstellen. Die vier Salztypen der Figur haben die Wertigkeitsfaktoren

$$w = 1, \quad w = 2\sqrt{2}, \quad w = 3\sqrt{3}, \quad w = 8,$$

diesen Werten entsprechen die genannten Geraden. Man sieht, daß tatsächlich die Annäherung an die geraden Linien für kleine Konzentrationen stattfindet, daß also das Grenzgesetz mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration offenbar den Tatsachen entspricht. Überdies aber werden die mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante 88,23 berechneten, im übrigen theoretisch nur durch den Wertigkeitsfaktor unterschiedenen Absolutwerte der Neigung [so wie sie durch den Faktor 0,270 w in (50) zum Ausdruck kommen] durch das Experiment bestätigt. Die Fig. 3 zeigt aber, daß schon bald Abweichungen von dem Grenzgesetze einsetzen. Das steht in Übereinstimmung mit den Überlegungen des § 3 und Gleichung (51), wonach sogar bei ein-einwertigen Elektrolyten schon bei $\gamma = 1$ die charakteristische Länge $1/\varkappa$ von der Größenordnung der Ionendurchmesser wird, es also nicht mehr statthaft ist, diese zu vernachlässigen. Unserer Theorie

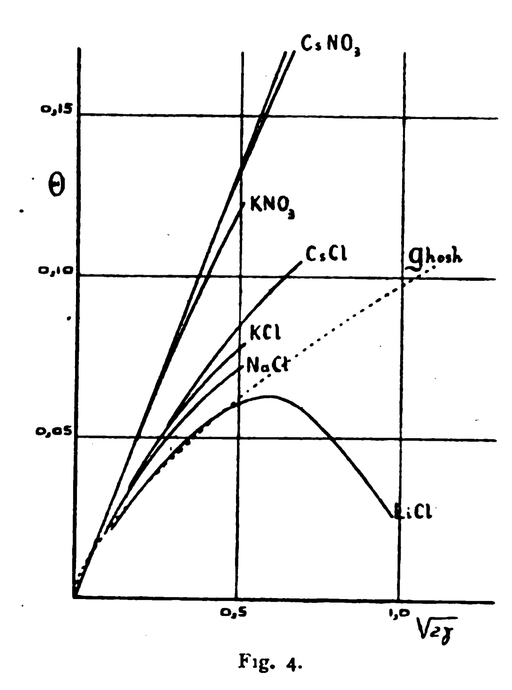


Fig. 4.

haben wir nun außerdem die vereinfachte Form (21') der Potentialgleichung zugrunde gelegt. Auch dieses könnte einen Einfluß haben. Indessen machten wir S. 190 (Fußnote) darauf aufmerksam, daß der letztere Einfluß theoretisch verhältnismäßig geringfügig ist. Aber auch die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Abweichungen vom Grenzgesetz durch die individuellen Eigenschaften der Ionen bedingt werden. Um das zu zeigen, bringen wir Fig. 4. In dieser sind Beobachtungen nur an ein-einwertigen Salzen eingetragen[1]) als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ (da hier $\nu = 2$ ist). Die gerade Linie stellt das oben diskutierte Grenzgesetz dar, alle Kurven streben bei kleinen Konzentrationen dieser Geraden zu. Die Abweichungen

1) L. H. Adams, l. c. (KNO_3, KCl); R. E. Hall u. W. D. Harkins, l. c. (K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$, $BaCl_2$); T. G. Bedford, Proc. of the Royal Soc. A **83**, 454, 1909 ($CuSO_4$) [Konzentration im Mol pro Liter bei KCl, $CuSO_4$; in Mol pro 1000 g Wasser bei KNO_3, $BaCl_2$, K_2SO_4, $La(NO_3)_3$].

1) Außer den bereits zitierten sind hier noch benützt Messungen von H. Jahn, Ztschr. f. phys. Ch. **50**, 129, 1905; **59**, 31, 1907 ($LiCl$, $CsCl$); E. W. Washburn u. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1686, 1911 ($LiCl$, $CsNO_3$); W. H. Harkins u. W. A. Roberts, ibid. **38**, 2658, 1916 ($NaCl$) [Konzentration z. T. in Mol pro Liter, z. T. in Mol pro 1000 g Wasser].

sind aber sehr verschieden groß und gehen bemerkenswerterweise z. B. bei den Chlorsalzen in der Reihenfolge *Cs*, *K*, *Na*, *Li*. Das ist dieselbe Reihenfolge, welche sich ergibt, wenn man die Alkaliionen ordnet nach abnehmender Beweglichkeit, eine Reihenfolge, die mit der anzunehmenden Größe der Ionen im Widerspruch steht und erst neuerdings von Born[1]) mit der aus der Dipoltheorie folgenden Relaxationszeit des Wassers für die elektrische Polarisation in Zusammenhang gebracht wurde. Um auch eine Orientierung gegenüber den Ghoshschen Arbeiten zu ermöglichen, ist in der Figur die Kurve für Θ gestrichelt eingetragen, so wie sie sich aus jener Theorie ergibt. Sie sollte für alle Salze gleichzeitig gelten und geht außerdem mit senkrechter Tangente in den Nullpunkt ein.

Es fragt sich nun, inwieweit unsere mit Rücksicht auf die Ionenabmessungen verbesserte Theorie imstande ist, von den individuellen Abweichungen Rechenschaft zu geben. Die Verhältnisse sollen durch Fig. 5 illustriert werden.

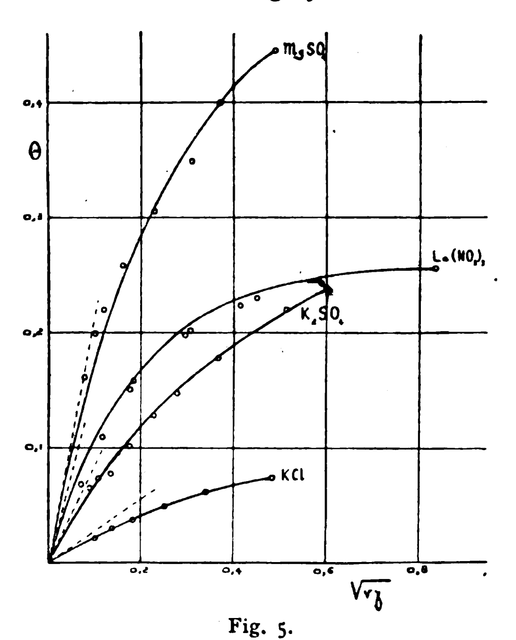


Fig. 5.

Wir haben wieder die vier Elektrolyte von den eingangs erwähnten vier Typen gewählt und die beobachteten Werte für Θ als Funktion von $\sqrt{\nu\gamma}$ aufgetragen. Nach (41) hat man mit Berücksichtigung der Ionengröße (nach Einsetzung der Zahlenwerte)

$$\Theta = 1 - f_0 = 0{,}270\, w \sqrt{\nu\gamma}\, \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \sigma_i}{\Sigma \nu_i z_i^2}, \quad (52)$$

in der σ_i die S. 195 tabellierte und in (33) durch eine Formel dargestellte Funktion des Argumentes $x_i = \varkappa a_i$ bedeutet, wobei a_i die Länge ist, welche die Größe des $i$ten Ions gegenüber seiner Umgebung zu messen hat. Es schien uns nun angezeigt, bei der heutigen Sachlage nicht auf die einzelnen Ionengrößen einzugehen, sondern mit einem mittleren für die Ionen eines Elektrolyten gleichen Durchmesser a zu rechnen. Dann werden alle σ_i untereinander gleich und man erhält für Θ den Ausdruck

$$\Theta = 0{,}270\, w \sqrt{\nu\gamma}\, \sigma(\varkappa a). \quad (53)$$

Zur Bestimmung der Größe a wählten wir jeweilig nur einen, und zwar den bei der größten Konzentration beobachteten Punkt und haben dann die sich mit dem so bestimmten a nach der theoretischen Formel (53) ergebende Kurve in der Figur eingetragen. Vom Nullpunkt strahlen noch vier gestrichelt gezeichnete gerade Linien aus (die Tangenten der Kurven), welche das Grenzgesetz (50) für große Verdünnungen darstellen. Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist eine sehr gute, besonders in Anbetracht der Konstantenbestimmung aus einem einzigen Beobachtungspunkt[1]). Die Figur ergänzen wir durch die folgenden Tabellen:

Tabelle III.

KCl ($a = 3{,}76 \cdot 10^{-8}$ cm)

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	Θ beobachtet	Θ berechnet
0,0100	0,100	0,0214	0,0237
0,0193	0,139	0,0295	0,0313
0,0331	0,182	0,0375	0,0392
0,0633	0,252	0,0485	0,0499
0,116	0,341	0,0613	0,0618
0,234	0,484	0,0758	—

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920.

1) Das Verfahren zur Bestimmung von a sei im einzelnen am Beispiel des $La(NO_3)_3$ erläutert. Für $\gamma' = 0{,}17486$ ist beobachtet $\Theta' = 0{,}2547$; da $\nu = 4$ ist, wird die Abszisse $\sqrt{\nu\gamma'} = 0{,}836$. Nach dem Grenzgesetz (50) für äußerste Verdünnung würde sich mit $w = 3\sqrt{3}$ (wie es $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$, $z_1 = 3$, $z_2 = -1$ nach (49) entspricht) für Θ der Wert $\Theta = 1{,}173$ ergeben, der wirklich beobachtete Wert geht aus diesem Grenzwerte hervor durch Multiplikation mit 0,216. Dieser Faktor ist nach (53) dem Werte von σ gleichzusetzen. Aus Fig. 1 (S. 195) liest man nun ab, daß zur Ordinate $\sigma = 0{,}216$ die Abszisse $x = \varkappa a = 1{,}67$ gehört; andererseits ist nach (51) unter Einsetzung von $\sqrt{\nu\gamma'} = 0{,}836$ der Wert von $\varkappa = 0{,}336 \cdot 10^{-8}$ cm^{-1}. Also entspricht dem Beobachtungswert der Durchmesser

$$a = \frac{x}{\varkappa} = 4{,}97 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

[Bei den Salzen K_2SO_4, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$ ist die Konzentration γ' in Mol pro 1000 g Wasser angegeben und statt γ zur Bestimmung von Θ benutzt, das deshalb mit Θ' bezeichnet ist. Bei den hier nur in Betracht gezogenen geringen Konzentrationen sind die dadurch bedingten Abweichungen ganz geringfügig; eine Umrechnung von γ' in γ würde keine merkliche Änderung an den Werten für Θ' beobachtet, Θ' berechnet und a ergeben.]

Tabelle IV.

$K_2SO_4 (a = 2,69 \cdot 10^{-8}$ cm)

$3\gamma'$	$\sqrt{3\gamma'}$	Θ' beobachtet	Θ' berechnet
0,00722	0,0906	0,0647	0,0612
0,0121	0,110	0,0729	0,0724
0,0185	0,136	0,0776	0,0871
0,0312	0,176	0,101	0,108
0,0527	0,229	0,128	0,132
0,0782	0,280	0,147	0,152
0,136	0,369	0,178	0,183
0,267	0,516	0,220	0,217
0,361	0,600	0,238	—

Tabelle V.

$La(NO_3)_3 (a = 4,97 \cdot 10^{-8}$ cm)

$4\gamma'$	$\sqrt{4\gamma'}$	Θ' beobachtet	Θ' berechnet
0,00528	0,0728	0,0684	0,0828
0,0142	0,119	0,110	0,121
0,0322	0,179	0,151	0,157
0,0343	0,185	0,158	0,161
0,0889	0,298	0,197	0,204
0,0944	0,308	0,201	0,207
0,173	0,418	0,223	0,230
0,205	0,453	0,229	0,235
0,346	0,588	0,243	0,248
0,599	0,836	0,255	—

Tabelle VI.

$MgSO_4 (a = 3,35 \cdot 10^{-8}$ cm)

$2\gamma'$	$\sqrt{2\gamma'}$	Θ' beobachtet	Θ' berechnet
0,00640	0,0800	0,160	0,147
0,0107	0,103	0,199	0,179
0,0149	0,122	0,220	0,203
0,0262	0,162	0,258	0,248
0,0534	0,231	0,306	0,311
0,0976	0,312	0,349	0,368
0,138	0,372	0,392	0,400
0,242	0,493	0,445	—

In der ersten Kolonne steht jeweilig die Ionenkonzentration[1]) $\nu\gamma$, in der zweiten die Abszisse $\sqrt{\nu\gamma}$ der Fig. 5, in der dritten der beobachtete Wert von Θ[1]) und in der vierten Kolonne der nach (53) und (51) berechnete Wert derselben Größe. Die der größten Konzentration entsprechende Zahl ist hier nicht aufgeführt, da mit ihrer Hilfe der in der Überschrift der Tabellen jeweilig angegebene Wert des mittleren Durchmessers a berechnet wurde.

Schließlich wird in Fig. 6 eine Darstellung von Theorie und Beobachtung an wässerigen KCl-Lösungen gegeben. Wir verfolgen mit der Diskussion dieser Figur hauptsächlich das Ziel, einige Andeutungen zu machen bezüglich des

1) Siehe die vorige Anmerkung.

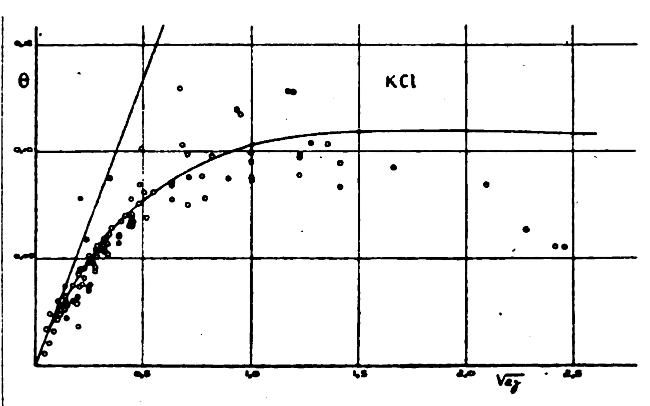


Fig. 6.

Verhaltens konzentrierter Lösungen; nebenbei soll sie zeigen, wie groß die Abweichungen untereinander der in der Literatur von den einzelnen Beobachtern mit scheinbar großer Genauigkeit angegebenen Einzelresultate ist. Sie enthält zu diesem Zwecke alle von uns aufgefundenen Beobachtungen an KCl-Lösungen seit dem Jahre 1900[1]). Als Abszisse ist wie früher $\sqrt{2\gamma}$ gewählt. Dabei ist γ unserer Definition nach die Konzentration in Mol pro Liter Lösung. Alle Angaben, die sich auf anders gemessene Konzentrationen bezogen, sind hier auf jene Konzentrationen umgerechnet worden unter Benutzung der gemessenen Dichten[2]) von KCl-Lösungen. Die Ordinate ist wieder mit Θ bezeichnet, stellt aber nicht mehr genau den früheren Ausdruck

$$\frac{\Delta_k - \Delta}{\Delta_k}$$

dar. Tatsächlich ergibt nämlich schon die klassische Theorie, wenn man zu konzentrierten Lösungen übergeht, nicht mehr Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Konzentration. Das hat einmal seinen Grund darin, daß nicht die Konzentration c selber, sondern $\log(1 - c)$ in der klassischen Gleichung vorkommt. Zweitens ist die Differenz zwischen den thermodynamischen Potentialen von Eis und Wasser nicht mehr genau genug dargestellt durch das erste, Δ proportionale Glied der

1) J. Barnes, Trans. Nova Scot. Inst. of Science **10**, 139, 1900; C. Hebb, ibid. **10**, 422, 1900; H. J. Jones, J. Barnes u. E. P. Hyde, Americ. Chem. Journ. **27**, 22, 1902; H. B. Jones u. Ch. G. Caroll, ibid. **28**, 284, 1902; W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 185, 1902; Th. W. Richards, ibid. **44**, 563, 1903; S. W. Young u. W. H. Sloan, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 919, 1904; H. Jahn, l. c.; T. G. Bedford, l. c.; F. Flügel, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 577, 1912; L. H. Adams, l. c.; W. H. Rodebusch, Journ. Americ. Chem. Soc **40**, 1204, 1918.

2) Baxter u. Wallace, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 18, 1916.

Taylor-Entwicklung, auch das zweite mit Δ^2 behaftete Glied muß beibehalten werden. Dementsprechend haben wir in diesem Falle die vollständige Gleichung (34) zu benutzen. Für den Fall des KCl ist darin $n_1 = n_2 = n$ und $z_1 = -z_2 = 1$ zu setzen, außerdem wollen wir wieder die beiden Ionendurchmesser a_1 und a_2 durch einen mittleren a ersetzen. Dann kann (34) folgendermaßen geordnet werden

$$\frac{1}{2nv_0}\left[\frac{\Delta}{T_0}\frac{Q}{RT_0} - \frac{\Delta}{T_0^2}\left(\frac{C_p - C_p'}{2R} - \frac{Q}{RT_0}\right) + \log(1-2c)\right] = -\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sigma. \quad (54)$$

Das links stehende Glied wurde nun für die verschiedenen Konzentrationen berechnet. Hierzu wurde $C_p - C_p' = 3{,}6$ gesetzt, entsprechend einem ungefähren Wert für $C_p' = 14{,}4$, wie man ihn aus den Nernstschen Messungen[1]) der spezifischen Wärme des Eises für 273° etwa extrapoliert. Zur Berechnung ist es noch nötig, den Zusammenhang zu kennen zwischen der molekularen Konzentration c und der Volumkonzentration γ. Mit Hilfe der beobachteten Dichte der Lösung ist dieser Zusammenhang ohne weiteres angebbar, indessen spielt sowohl hier wie bei der Ableitung der Gleichung selbst das Molekulargewicht des Wassers eine gewisse Rolle. In erster Näherung verschwindet zwar dieser Einfluß, die Glieder zweiter Ordnung aber sind von ihm nicht zu befreien. Dadurch aber, daß dieser Effekt erst in zweiter Ordnung eine Rolle spielt, wird sein Einfluß außerordentlich stark herabgedrückt, deshalb haben wir durchweg mit dem einfachen Molekulargewicht 18 gerechnet. Die Größe $2nv_0$ im Nenner schließlich kann gleich

$$2nv_0 = 2\Omega_0 \frac{\gamma}{1000}$$

gesetzt werden, falls Ω_0 das Molekularvolumen des Wassers bedeutet. Wäre nun kein gegenseitiger elektrischer Einfluß der Ionen vorhanden, so müßte das linke Glied bei Einsetzen der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung den Wert Null ergeben. Tatsächlich ergibt es aber einen endlichen Wert und diesen Wert bezeichnen wir mit $-\Theta$. Der Theorie nach muß dann diese Differenz Θ durch das rechte Glied dargestellt werden, so daß

$$\Theta = \frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\sigma(\varkappa a) = 0{,}270\sqrt{2\gamma}\,\sigma(\varkappa a) \quad (55)$$

sein sollte. Im übrigen bestätigt man, daß die hier befolgte Definition von Θ mit der oben für geringe Konzentrationen angegebenen in der Grenze übereinstimmt.

Die Punkte, welche in der Figur eingetragen sind, haben die auf dem skizzierten Wege aus den Beobachtungen berechneten Ordinaten. Die Kurve der Figur stellt das rechte Glied von (55) dar unter der Annahme $a = 3{,}76 \cdot 10^{-8}$ cm. Dieser Wert von a wurde bestimmt aus der einen Beobachtung von Adams, wonach zu $\gamma = 0{,}117$ der experimentelle Wert $\Theta = 0{,}0758$ gehört. Die gerade Linie, welche außerdem in der Figur eingetragen ist, gibt wieder das Grenzgesetz für äußerste Verdünnung entsprechend $\sigma = 1$. Man kann wohl sagen, daß bis zu Konzentrationen von etwa 1 Mol/Liter die Beobachtungen dargestellt werden. Bei höheren Konzentrationen zeigen die Beobachtungen ein Maximum in Θ. Zwar hat auch die theoretische Kurve ein Maximum, aber dieses ist, wie die Figur zeigt, so flach, daß es kaum angedeutet ist. Wir möchten diesen Unterschied bei großen Konzentrationen als reell ansehen und im nächsten Paragraphen einiges dazu bemerken.

§ 10. Allgemeine Bemerkungen.

Aus dem Vorhergehenden darf wohl geschlossen werden, daß es sowohl vom theoretischen wie vom experimentellen Standpunkte aus unzulässig ist, die elektrische Energie einer Ionenlösung als wesentlich durch den mittleren gegenseitigen Abstand der Ionen bestimmt anzusehen. Vielmehr erweist sich als charakteristische Länge eine Größe, welche die Dicke der Ionenatmosphäre oder, um an Altbekanntes anzuknüpfen, die Dicke einer Helmholtzschen Doppelschicht mißt. Dadurch, daß diese Dicke von der Konzentration des Elektrolyten abhängt, wird auch die elektrische Energie der Lösung eine Funktion jener Größe. Dem Umstande, daß diese Dicke der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist, verdanken die Grenzgesetze für große Verdünnungen ihr charakteristisches, jener Potenz $^1/_2$ angepaßtes Gepräge. Trotzdem wir es somit ablehnen müssen, von einer Gitterstruktur des Elektrolyten im landläufigen Sinne zu sprechen und es, wie die Entwicklung des Gegenstandes gezeigt hat, zu unzulässigen Fehlern führt, falls man das Bild zu wörtlich nimmt, ist doch ein Kern von Wahrheit in ihm enthalten. Um dieses klar zu machen, führe man die folgenden zwei Gedankenexperimente aus. Erstens nehme man ein Raumelement und denke sich dieses viele Male hintereinander an beliebige Stellen des Elektrolyten verlegt. Es ist klar, daß man dann bei einem binären Elektrolyten ebensooft ein positives wie ein negatives Ion in ihm vorfinden wird. Zweitens aber nehme man dasselbe Raumelement und lege es wieder viele

1) W. Nernst, Berl. Ber. 1910, I, 262.



Male hintereinander in den Elektrolyten hinein, nun aber nicht ganz beliebig, sondern immer so, daß es z. B. von einem übrigens jeweilig beliebig gewählten positiven Ion stets um eine bestimmte Strecke (von einigen Å-Einheiten) entfernt ist. Nunmehr wird man nicht mehr gleich oft positive wie negative Ladungen vorfinden, sondern es werden die negativen an Zahl überwiegen. Darin, daß also in der unmittelbaren Umgebung jedes Ions die entgegengesetzt geladenen im Mittel an Zahl überwiegen, kann man mit Recht eine Analogie zum Kristallbau des $NaCl$-Typus sehen, wo jedes Na-Ion unmittelbar von 6 Cl-Ionen und jedes Cl-Ion von 6 Na-Ionen umgeben ist. Nur ist als wesentlicher Punkt bei der Elektrolytlösung zu beachten, daß das Maß jener Ordnung bestimmt wird durch das thermische Gleichgewicht zwischen anziehenden Kräften und Temperaturbewegung, während es beim Kristall fest vorgegeben ist.

Die Rechnungen und der Vergleich mit der Erfahrung wurden so ausgeführt, daß für das umgebende Lösungsmittel mit seiner gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante gerechnet wurde. Der Erfolg zeigt die Berechtigung dieser Annahme, aber an sich ist dieses Vorgehen zwar bei geringen Konzentrationen berechtigt, sollte jedoch bei größern Konzentrationen doch zu Fehlern Veranlassung geben. In der Tat folgt aus der Dipoltheorie, daß Dielektrika bei großen Feldstärken Sättigungserscheinungen aufweisen müssen, welche Ähnlichkeit haben mit der bekannten magnetischen Sättigung. Die neueren Versuche von Herweg[1]) können als eine experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Forderung angesehen werden. Da nun in einem Abstande 10^{-7} cm von einem einfach geladenen Ion eine Feldstärke von etwa 200000 Volt/cm zu erwarten ist, sollte man sich darauf gefaßt machen, etwas von diesen Sättigungserscheinungen zu bemerken. Es wäre natürlich sehr interessant, wenn es gelingen würde, aus den Beobachtungen jenen Effekt in seiner Wirkung herauszuschälen, um so mehr, als die Natur uns hier Feldstärken zur Verfügung stellt von einer Größe, welche sonst mit gewöhnlichen experimentellen Mitteln kaum erreichbar wären.

Aber noch in anderer Hinsicht müssen konzentriertere Lösungen ein besonderes Verhalten zeigen. Befinden sich nämlich viele Ionen in der Umgebung jedes einzelnen, so kann das etwa aufgefaßt werden als eine Änderung des umgebenden Mediums in elektrischer Hinsicht, ein Effekt, welcher in der vorstehenden Theorie nicht berücksichtigt worden ist. In welchem Sinne derselbe wirksam sein kann, möge aus folgender Überlegung hervorgehen. Man nehme ein Ion, das festgehalten wird und ein bewegliches, etwa entgegengesetzt geladenes und frage nach der Arbeit, die nötig ist, um das bewegliche Ion zu entfernen. Diese Arbeit kann dann als aus zwei Teilen bestehend angesehen werden: erstens wird das Ion zu seiner Entfernung eine gewisse Arbeit verbrauchen, zweitens aber wird man eine Arbeit gewinnen, indem man den Raum, den das Ion vorher eingenommen hat, nachträglich mit dem Lösungsmittel ausfüllt. Nun ergeben Versuche über die Verdünnungswärme tatsächlich einen Hinweis auf die reale Existenz solcher Verhältnisse. Nimmt man etwa eine HNO_3-Lösung von zunächst geringer Konzentration und verdünnt dieselbe mit sehr viel Wasser (d. h. so weit, daß weitere Verdünnung keinen Wärmeeffekt mehr hervorbringen würde), dann findet eine Abkühlung statt, d. h. es muß ganz im Sinne der früheren Überlegungen Arbeit geleistet werden, um die Ionen weiter voneinander zu entfernen. Hat aber die Ausgangslösung eine größere Konzentration, dann tritt bei demselben Versuch eine Wärmeentwicklung ein, d. h. man gewinnt Arbeit, wenn man die Umgebung jedes Ions von genügend vielen andern Ionen befreit und sie durch Wassermoleküle ersetzt. Im üblichen Sprachgebrauche heißt das, es tritt überwiegend eine Hydratation der Ionen ein und dieser Vorgang ist als exothermer Prozeß anzusehen. Offenbar bezwecken die vorstehenden Überlegungen eine Deutung dieser sogenannten Hydratation auf rein elektrischem Wege. Tatsächlich kann man eine Näherungsrechnung ausführen, welche die auf diesem Gebiete geltenden Berthelotschen Regeln für die Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Anfangskonzentration theoretisch ergibt und deren praktisch gefundenen Zahlenkoeffizienten der Größenordnung nach verständlich macht. Für die Gefrierpunktsbeobachtungen haben diese Überlegungen insofern eine Bedeutung, als sie die Möglichkeit nahelegen, zu berechnen, warum und in welchem Grade die für die prozentuale Abweichung Θ gefundenen Kurven (vgl. den Fall der KCl) sich bei größeren Konzentrationen nach unten krümmen und die Abszissenachse sogar schneiden können, wenn die Konzentration groß genug gemacht werden kann. In diesem Falle ist die Gefrierpunktserniedrigung größer als die klassisch zu erwartende (auch wie ausdrücklich bemerkt sei, wenn die klassische Theorie in ungekürzter Form zur Verwendung kommt). Man hat sich bis dahin damit begnügt, in solchen Fällen von einer Hydratation zu sprechen.

Bevor indessen die Verhältnisse bei konzentrierten Lösungen untersucht werden können,

1) Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920 und **8**, 1, 1922.

muß zunächst gezeigt werden, daß auch der irreversible Vorgang der Stromleitung bei verdünnten starken Elektrolyten vom hier eingenommenen Standpunkte aus quantitativ beherrscht werden kann. Die ausführlichen Darlegungen zu diesem Thema behalten wir einer folgenden Notiz vor. Hier begnügen wir uns mit der Angabe der Grundgedanken, welche dort ihre mathematische Ausführung finden werden. Bewegt sich unter der Einwirkung einer äußeren Feldstärke ein Ion in der Flüssigkeit, so werden sich die umgebenden Ionen, um die Ionenatmosphäre bilden zu können, dauernd umlagern müssen. Denkt man sich nun eine Ladung im Innern der Elektrolyten plötzlich entstanden, so braucht die Ionenatmosphäre eine gewisse Relaxationszeit zu ihrer Entstehung. Ähnlich wird beim bewegten Ion die umgebende Atmosphäre nicht ihre Gleichgewichtsverteilung aufweisen können, wird also nicht auf Grund des Boltzmann-Maxwellschen Prinzips berechenbar sein. Ihre Bestimmung kann aber einwandfrei geschehen auf Grund einer naheliegenden Interpretation der Gleichungen für die Brownsche Bewegung. Von vornherein kann schon qualitativ abgeschätzt werden, in welchem Sinne dieser auf dem Vorhandensein einer endlichen Relaxationszeit beruhende Effekt wirken kann. In einem Punkte vor dem bewegten Ion (d. h. ein Punkt, nach dem es sich hinbewegt) muß die elektrische Dichte der Ionenatmosphäre zeitlich zunehmen; für einen Punkt hinter dem Ion muß sie abnehmen. Infolge der Wirkung der Relaxationszeit wird aber die Dichte vor dem Ion etwas kleiner sein, als es ihrem Gleichgewichtswerte entsprechen würde, hinten dagegen wird sie noch nicht auf ihren Gleichgewichtswert abgefallen sein. Infolgedessen besteht während der Bewegung hinter dem Ion stets eine etwas größere elektrische Dichte der Atmosphäre als vor dem Ion. Da nun Ladungsdichte und Ionenladung stets entgegengesetztes Vorzeichen haben, tritt eine Kraft auf, welche das Ion in seiner Bewegung bremst, unabhängig von seinem Vorzeichen und welche offenbar mit zunehmender Konzentration auch zunehmen muß.

Das ist der eine Effekt, welcher im selben Sinne wirkt, wie die sonst auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes rechnerisch bestimmte Verminderung des Dissoziationsgrades. Aber noch ein zweiter Effekt ist vorhanden, der ebenfalls berücksichtigt werden muß. In der Umgebung von einem Ion befinden sich vorzugsweise Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, die sich unter der Einwirkung des äußeren Feldes natürlich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Diese werden das umgebende Lösungsmittel bis zu gewissem Grade mitschleppen, bedingen also, daß das betrachtete Einzelion sich nicht relativ zu einem ruhenden, sondern relativ zu einem in entgegengesetztem Sinne bewegten Lösungsmittel zu bewegen hat. Da offenbar diese Wirkung mit zunehmender Konzentration zunimmt, hat man hier einen zweiten Effekt, der im selben Sinne wirkt wie eine Verminderung des Dissoziationsgrades. Quantitativ berechnet kann der Effekt werden nach denselben Prinzipien, die Helmholtz angewandt hat, um die Elektrophorese zu behandeln.

Das Gemeinsame der beiden genannten Einflüsse besteht, wie die Rechnung zeigt, darin, daß beide mit der Dicke der Ionenatmosphäre in unmittelbarem Zusammenhang stehen und deshalb die erzeugten Kräfte der zweiten Wurzel aus der Konzentration des Elektrolyten proportional werden, wenigstens in der Grenze für sehr geringe Konzentrationen. So ergibt sich dann ein vor vielen Jahren auf Grund des Beobachtungsmaterials von Kohlrausch[1]) gefundenes Gesetz, wonach bei geringen Konzentrationen die prozentuale Abweichung der molekularen Leitfähigkeit von ihrem Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional ist. Auch der Proportionalitätsfaktor bekommt natürlich so seine molekulare Bedeutung.

Indem wir der für die folgende Notiz in Aussicht genommenen ausführlichen Darstellung der Verhältnisse bei der elektrolytischen Leitung vorgreifen, können wir als Gesamtresultat feststellen, daß die Ansicht, wonach die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, sich vollkommen bewährt.

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., Leipzig 1916, S. 108 u. 112.

Zürich, Februar 1923.

(Eingegangen 27. Februar 1923.)

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923.

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium, ganztägig, für Fortgeschrittene, halbtägig; Physikalisches Kolloquium, nach Verabredung. — **N. N.**: Photographie, 2, Übungen, 2; Hochfrequenz-Physik, 2. —

Biltz: Anorganische Chemie, 5; Anorganisches Laboratorium, ganz- und halbtägig. — **Eschweiler**: Maßanalyse, 2. — **Behrend**: Grundzüge der organischen Chemie, 3; Organisches Laboratorium, ganz- und halbtägig. — **Bodenstein**: Angewandte Elektrochemie, 2; Physikalisch-chemische und elektrochemische Übungen, ganztägig; Arbeiten im elektrochemischen Institut, ganztägig; Elektrochemische Übungen, 4. — **Braune**: Neuere Probleme der physikalischen Chemie, 2. — **Quincke**: Zuckerindustrie und Gärungsgewerbe, 3; Farbstoffe und Färberei, 2; Arbeiten im Laboratorium für technische Chemie, ganz- und halbtägig. —

Müller: Höhere Mathematik II, 5, Übungen, 2; Ausgewählte Probleme der Elastizitätstheorie, 2; Seminar für Mathematik und Mechanik (mit Prange, Pröll, Salkowski), 2. — **Prange**: Höhere Mathematik I A, 5, Übungen, 2, III A, 3, Übungen, 1; Theoretische Mechanik: Variationsprinzip, 2; Mathematische Fragen in Maschinenbau und Elektrotechnik, 2. — **Kiepert**: Ausgewählte Kapitel der Mathematik: Analytische Geometrie des Raumes, 3, Geometrie der Lage, 4. — **Salkowski**: Darstellende Geometrie II, 2, Übungen, 2, III, 2; Seminar für mathematische Methodik und Didaktik (mit Wolff), 2 *g*; Grundzüge der höheren Mathematik, 6, Übungen, 2; Affine Geometrie, 2. — **N. N.**: Darstellende Geometrie I A, 3, Übungen, 3; Mathematisches Praktikum, 2 *g*; Wahrscheinlichkeitsrechnung mit Anwendungen, 3. — **N. N.**: Algebra, 3, Übungen, 1; Die Elemente der Perspektive im Unterricht, 2. —

Universität Heidelberg. Lenard: Experimentalphysik: Optik, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im physikalischen und radiologischen Institut (mit Becker), tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar, 1 *g*. — **Becker**: Wärmetheorie, 3; Radiologie: Elektrizitätsleitung, 2; Besprechung theoretisch-physikalischer Fragen, 1 1/2 *g*. — **Schmidt**: Phosphoreszenz, 1. —

Curtius: Experimentalchemie I: Allgemeine anorganische Chemie und Metalloide, 5; Chemisches Praktikum für Anfänger und Geübtere in anorganischer, organischer, physikalischer, analytischer und pharmazeutischer Chemie (mit Trautz, Stollé, Müller, Wilke u. v. Mayer), tägl. außer Sonnabend, für Mediziner (mit Müller), 4. — **Trautz**: Praktische Einführung in die physikalische und Elektrochemie, 4—6 Wochen; Physikalische Chemie, 3; Technische Elektrochemie, 2; Physikalisch-chemische Besprechungen, 1 *g*. — **Stollé**: Chemie der Benzolverbindungen, 3; Pharmazeutische Chemie I: Anorganischer Teil, 2. — **Müller**: Quantitative Analyse, 1; Titrieranalyse, 1; Gasanalyse und Gasvolumetrie, 1, Übungen, 3. — **Krafft**: Repetitorium der organischen Chemie, 2. — **Mohr**: Stereochemie der azyklischen Verbindungen, 1. — **Wilke**: Einführung in die Kolloidchemie, 1, Übungen, 4. — **v. Mayer**: Einführung in die Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 4. —

Liebmann: Variationsrechnung, 3; Differentialgeometrie, 4, Übungen, 1; Mathematisches Oberseminar, 2. — **N. N.**: Differentialrechnung, 4. — **Rosenthal**: Darstellende Geometrie, 4, Übungen, 2; Mengenlehre mit Anwendungen, 2. — **Koehler**: Einführung in die analytische Liniengeometrie, 2. — **Sternberg**: Einführung in die Zahlentheorie, 3. — **Bopp**: Geschichte der Mathematik, 2, Übungen, 1; Vektoranalysis, 2. — **Wolf**: Elemente der Astronomie I, 2 *g*: Besprechung neuerer astronomischer Arbeiten (mit Kopff und Vogt), 14 tägig, *g*. — **Kopff**: Einführung in die Relativitätstheorie, 2. — **Vogt**: Meteorologie, 1. —

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik: Akustik und Optik, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 8; Großes physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene und Forschungsarbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Falkenhagen**: Theoretische Physik: Elektrizitätslehre, Akustik, Hydrodynamik, 4; Physikalisches Kolloquium, insbesondere über Struktur der Materie, 14 tägig, 2. —

Darapsky: Anorganische Experimentalchemie, 4; Chemische Technologie II, 2; Großes chemisches Praktikum und Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Untersuchungen, tägl. außer Sonnabend; Kleines chemisches Praktikum, 5; Kolloquium über organische Chemie, 2. —

Fischer: Differential- und Integralrechnung I, 3; Galoissche Theorie der algebraischen Gleichungen, 2; Mathematisches Seminar, 2 *g*. — **Druxes**: Differential- und Integralrechnung I, 3, Übungen, 1; Analytische Geometrie, mit Einschluß von Determinanten I, mit Übungen, 2; Vektoranalysis I, 1; Politische Arithmetik: Zinseszinsrechnung, Anleihen, Kurs- und Rentabilitätsberechnungen, Grundzüge der Wahrscheinlichkeitsrechnung, 2. — **Finsler**: Differentialgeometrie, 3; Differentialgleichungen, 1. —

Universität Marburg. Schaefer: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5; Einführung in die Relativitätstheorie, 1; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Take), 6, für Mediziner, 3; Übungen im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Take), tägl. — **Schulze**: Theorie der Optik, 5; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Stuchtey**: Atomtheorie, 2; Übungen in Handfertigkeit, im Experimentieren und im Experimentalvortrag, 4. — **Take**: Physikalische Technologie I, mit Demonstrationen, 2. —

v. Auwers: Anorganische Experimentalchemie, 5; Chemisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*; Chemisches Praktikum (mit Strecker), tägl. außer Sonnabend, für Vorgerückte, tägl.; Chemische Übungen für Mediziner (mit Strecker), tägl. außer Sonnabend; Praktisch-chemischer Kursus für Mediziner (mit Strecker), 4. — **Gadamer**: Anorganische Experimentalchemie, mit besonderer Berücksichtigung der Pharmazie, 5; Qualitative Analyse, 1 *g*; Prüfung der Arzneimittel, 1 *g*; Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend; Chemisches Praktikum für Nahrungsmittelchemiker und Pharmazeuten, tägl. außer Sonnabend; Kleines chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, 6. — **Strecker**: Gewichtsanalyse, 2; Titrieranalyse, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Geschichte der Chemie, 1 *g*; Gasanalytisches Praktikum, 3. — **Reissert**: Chemie der organischen Farbstoffe, 2. — **Dieterle**: Nahrungsmittelchemie: Ausgewählte Kapitel I, 2. — **Krollpfeiffer**: Spektrochemie organischer Verbindungen, 1; Chemische Technologie II: Technologie der wichtigsten organischen Produkte, 2; Repetitorium der Chemie für Mediziner, 2. — **Thiel**: Physikalische Chemie III: Thermochemie, Photochemie, Verwandtschaftslehre, 3; Physikochemisches Kolloquium, 14 tägig, 2 *g*; Physikochemisches Praktikum, 6 oder 3; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. —

Fraenkel: Differential- und Integralrechnung I, 4; Die Lehre von der Kreisteilung mit Übungen, 2; Übungen zur Differentialrechnung, 1. — **Neumann**: Analytische Geometrie I, 4; Differentialgleichungen der mathematischen Physik und Integralgleichungen, 3; Kolloquium über neuere Arbeiten über Fouriersche Reihen, 2 *g*; Seminar: Potentialtheorie und Integralgleichungen, 2 *g*. — **Hensel**: Funktionentheorie, 4; Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen, 2; Höhere Zahlentheorie, 1; Seminar, 1 *g*. —

Universität Prag. Rausch-Traubenberg: Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum II, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2. — **Frank**: Aerodynamik und Hydrodynamik, 3; Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Fürth**: Einführung in die theoretische Physik, 3. —

Meyer Experimentalchemie II, 5; Chemische Übungen, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, für Vorgeschrittene, tägl. außer Sonnabend *g*. — **Rothmund**: Physikalische Chemie II, 4; Physikalisch-chemisches Praktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, für Vorgeschrittene, tägl. außer Sonnabend. — **Kirpal**: Pharmazeutische Chemie, 4; Chemische Übungen für Pharmazeuten, tägl. außer Sonnabend. — **Wagner**: Physikalisch-chemische Meßmethoden, 2. — **Halla**: Analytische Chemie, 3.

Pick: Einführung in die Differential- und Integralrechnung II, 5; Seminarübungen, 2 *g*. — **Berwald**: Analytische Geometrie, mit Übungen, 5. — **Winternitz**: Infinitesimalgeometrie nach Riemann und Weyl, 3. — **Mack**: Kurs für geometrisches Zeichnen und darstellende

Geometrie, 3 *g.* — **Prey**: Bestimmung der astronomischen Konstanten, 3; Die Figur der Himmelskörper, 2; Astronomische Spektralapparate, 1. — **Spitaler**: Allgemeine Meteorologie, 4; Meteorologisches Praktikum, 1. — **Pollak**: Grundlagen der Klimatologie, 2. —

Technische Hochschule Prag. Tuma: Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3. — **Koerner**: Thermodynamik, 2. — **Spitaler**: Meteorologie und Klimatologie, 3; Meteorologisches Praktikum, 1. —

N. N.: Anorganische Chemie, 4; Analytische Chemie, anorganisch, quantitativ, 2; Übungen im anorganisch-chemischen und analytischen Laboratorium I und II, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen im anorganischen und analytischen Laboratorium für Geübtere, tägl. außer Sonnabend. — **Wenzel**: Organische Chemie, 5; Übungen im organisch-chemischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen im organisch-chemischen Laboratorium für Vorgeschrittene, tägl. — **Storch**: Chemie der Metalle und technische Metallgewinnung, 2; Die wissenschaftlichen Grundlagen der Maßanalyse, 1; Physikalische Chemie II: Thermochemie, 2, III: Photochemie, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen im physikalisch-chemischen Laboratorium, 15; Elektrochemische Prozesse der Industrie, 3, Übungen, 4. — **Ditz**: Chemische Technologie anorganischer Stoffe II, 6; Ausgewählte Kapitel aus der chemischen Technologie anorganischer Stoffe, 4; Übungen im anorganisch-technologischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend. — **Georgievics**: Chemische Technologie organischer Stoffe II, $6^1/_2$; Übungen im organisch-technologischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend. — **Gintl**: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2; Praktische Übungen in der Ausführung von Heizgasuntersuchungen, 2; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel und Untersuchung von Rohstoffen und Gebrauchsgegenständen, 3, Übungen, 8; Gasanalyse mit praktischen Übungen, 2; Gerichtlich-chemische Untersuchungen mit Demonstrationen, 1. — **Außerwinkler**: Photographie, 1, Übungen, 4. — **Murmann**: Ausgewählte Kapitel aus der quantitativen Analyse, 1; Technische Hilfsmittel der Analyse, 1. — **Harpf**: Technologie des Schwefeldioxydes, 1; Brennstofflehre, 2, Übungen, 4; Chemie der Kohle und des Erdöls, 3. —

Carda: Mathematik I, 4, Übungen, 2; Elemente der höheren Mathematik, 2, Übungen, 1. — **Funk**: Ergänzungen zu Elemente der höheren Mathematik, 1; Mathematik II, 4, Übungen, 1; Ausgewählte Kapitel der höheren Mathematik, 2. — **Grünwald**: Mathematik für Handelsschüler, 3; Geometrische Elementar-Ballistik, 2, Übungen, 2. — **Rosmanith**: Versicherungsmathematik I, 3, Übungen, 2, II, 3, Übungen, 2; Politische Arithmetik, 2. — **Mack**: Darstellende Geometrie, 2, Konstruktive Übungen, 4; Ausgewählte Kapitel aus der darstellenden Geometrie A, 2, Konstruktive Übungen, 4, B, 3, Übungen, 4; Lehre vom Steinschnitt, 1, Übungen, 1. — **Pöschl**: Statik und Dynamik, 4; Technische Mechanik, 4, Übungen, 2; Hydraulik, 3, Übungen, 1; Flugtechnik II, 3; Seminar über neue Arbeiten aus dem Gesamtgebiete der technischen Mechanik (mit Körner und Funk), 2. — **Gessner**: Enzyklopädie der Mechanik, 3. — **Haerpfer**: Elemente der niederen Geodäsie: Vermessungskunde, 3 und 4; Niedere Geodäsie, 4, Übungen, 6; Grundzüge der sphärischen Astronomie, 3; Geodätisches Rechnen I, 2, II, 2; Luftbildmessung, 1. — **Stransky**: Einführung in die höhere Mathematik, 2. —

Universität Rostock. Füchtbauer: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 4; Physikalische Übungen, 8; Physikalisches Seminar, Kolloquium (mit Schottky), 14tägig, $1^1/_2$ *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Schottky**: Thermodynamik, 4, Übungen, 1; Theoretisches Seminar: Kinetische Gastheorie usw., 14tägig, $1^1/_2$. — **Falckenberg**: Atmosphärische Strömungen, 1; Geographische Längen und Breitenbestimmungen mit praktischen Übungen, 1; Meteorologisches Praktikum, 3; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittene auf der Luftwarte, tägl. —

Walden: Anorganische Experimentalchemie, 5; Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, 1; Großes chemisches Praktikum: Analytische und anorganisch-präparative Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Kleines chemisches Praktikum, halbtägig; Wissenschaftliche Experimentalarbeiten, tägl. außer Sonnabend; Übungen für Mediziner (mit Stoermer), 3, Einleitende Vorlesung, 1. — **Stoermer**: Ausgewählte Kapitel der organischen Chemie, 3; Chemie der Farbstoffe, 2; Gerichtlich-toxikologische Chemie, 2; Übungen in der organischen Abteilung: a) Großes chemisches Praktikum, b) Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Übungen in gerichtlich-chemischer Analyse, 2. — **Honcamp**: Agrikulturchemie I, 2; Agrikulturchemisches Praktikum, tägl. —

Staude: Algebra, 4; Elliptische Funktionen, 4; Mathematisches Seminar, 2. — **Pohlhausen**: Differential- und Integralrechnung I, 4; Mechanik II, 4; Mathematisches Seminar, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten. —

Universität Würzburg. Wagner: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Harms**: Theoretische Physik: Elektrizität und Magnetismus, 4, Übungen, 1 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

Dimroth: Experimentalchemie I: Anorganische Chemie, 6; Chemisches Kolloquium (mit Emmert, v. Halban, Skraup und Goldschmidt), 14tägig, 2 *g*; Anorganisch-chemisches Praktikum (mit Emmert und Skraup), tägl. außer Sonnabend; Organisch-chemisches Praktikum (mit Goldschmidt), tägl.; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Emmert, v. Halban, Skraup und Goldschmidt), tägl.; Chemisches Praktikum für Mediziner (mit Emmert und Skraup), 4. — **Pauly**: Die Glukoside, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Emmert**: Maßanalyse (Experimentalvorlesung unter Berücksichtigung der durch das deutsche Arzneibuch vorgeschriebenen Methoden), 1; Praktikum für Gasanalyse, 14tägig, 4. — **v. Halban**: Physikalische Chemie I, 3; Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Konstitution organischer Verbindungen, 1; Physikalisch-chemische Besprechungen, 1; Physikalisch-chemisches Praktikum, 4 und 8. — **Skraup**: Spezielle organische Chemie: Aromatische Verbindungen, 4. — **Goldschmidt**: Probleme der organischen Chemie, 2; Färbereipraktikum, 3. — **Hieber**: Spezielle anorganische Chemie: Metalle, 2. — **Weinland**: Chemie der Arzneistoffe, organischer Teil, 3; Chemie der Genußmittel, 1; Quantitative Prüfung der Arzneimittel, 1; Metallurgie, 2; Chemisches Praktikum, tägl.; Chemisch-pharmazeutisches und nahrungsmittelchemisches Praktikum, tägl.; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Ulzheimer**: Allgemeine Maschinenlehre für Chemiker, 1; Einführung in die Technik (mit Lichtbildern), 1. —

Rost: Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen, 4, Übungen, 2 *g*; Astronomische Orts- und Zeitbestimmung, mit Übungen auf der Sternwarte, 4; Einführung in die analytische Geometrie, 4 *g*: Über Kartenprojektion, mit Übungen *g*. — **v. Weber**: Differential- und Integralrechnung I, 4, Übungen, 2 *g*; Analytische Mechanik I, 4, Übungen, 2 *g*; Ausgewählte Kapitel der höheren Mathematik (mit Hilb), 2 *g*. — **Hilb**: Darstellende Geometrie, 4; Einführung in die höhere Mathematik, 3. — **Förster**: Übungen zur darstellenden Geometrie, 4. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent der Meteorologie an der Universität München und Hauptobservator an der bayr. Landeswetterwarte Dr. Ludwig Weickmann zum ord. Professor der Geophysik an der Universität Leipzig, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Erich Schmidt zum a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität München.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 10. | 15. Mai 1923. | 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 12 am 5. Juni 1923.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Raumgitter der Lithiumhalogenide.

Von Heinrich Ott.

Nach der Debye-Scherrerschen Methode wurden die wasserfreien Salze von *LiCl*, *LiBr* und *LiJ* untersucht, die nach Groth kubisch kristallisieren. Die an dieser Stelle vor einiger Zeit von F. Küstner[1]) mitgeteilte Fadenmethode konnte leider nicht angewandt werden, da die genannten Salze äußerst hygroskopisch sind und sofort nach ihrer Herstellung in einen gut paraffinierten Papierzylinder eingefüllt und mit Paraffin vergossen werden mußten. Aus technischen Gründen war der lichte Durchmesser des Papierzylinders ziemlich groß, nämlich 1,9 mm. Damit muß vor allem der Übelstand in Kauf genommen werden, daß an den erhaltenen Ablenkungswinkeln ϑ zum Teil nicht unerhebliche Korrekturen anzubringen sind, die bekanntlich mit der Stäbchenbreite, der Divergenz der einfallenden Strahlen und der Eindringungstiefe in die durchstrahlte Substanz zusammenhängen. Diese Korrekturen[2]) wurden durch Vergleichsaufnahmen mit bekannten Kristallgittern verschiedener Absorptionsfähigkeit (z. B. *MgO*, *NaCl*, *AgBr*) und unter Anwendung verschiedener Stäbchendicke und Blendenöffnung bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß man bei stärker absorbierenden Substanzen die Linienverschiebung hinreichend genau durch eine einfache Formel geben kann. Mißt man nämlich auf dem Film den Abstand $2s$ zweier zusammengehöriger Linien nicht (wie meist üblich) von Linienmitte aus, sondern von innerer zu innerer Kante, so stimmt unter gewissen Voraussetzungen die anzubringende Korrektur umso genauer mit $2r\cos\vartheta$ ($r =$ Stäbchenradius) überein, je größer die Absorption im Stäbchen ist. Schon bei *LiJ*, *AgBr* ist diese Übereinstimmung praktisch vollkommen. In $2s - 2r\cos\vartheta$ hat man dann den auf Stäbchenmitte korrigierten Bogen des Winkels 2ϑ.

Dies erklärt sich leicht in folgender Weise: Wie schon öfters bei derartigen Aufnahmen bemerkt wurde, trägt bei stärker absorbierenden Substanzen zur Reflexion nur die der Antikathode zugewandte Oberflächenschicht des Stäbchens wesentlich bei. Jedoch kommen nicht alle von dieser Schicht ausgehenden Strahlen in Betracht, sondern nur diejenigen, die die Oberflächenschicht verlassen können, ohne das Stäbchen durchsetzen zu müssen. Ist nun die Blende genügend lang und hat sie etwa den gleichen lichten Durchmesser wie das Stäbchen, so werden die „inneren Kanten" zweier zusammengehöriger Linien L und L' (Fig. 1) durch die Strahlen gebildet, die an der Wand der Blende entlangstreifend das Stäbchen in A und A' tangieren und von hier um den Winkel ϑ abgelenkt werden. Alle übrigen wirksamen Strahlen der Oberflächenschicht ABA' überschneiden die Strahlen AL (bzw. AL') überhaupt nicht oder — bei geeignetem Filmradius oder, was dasselbe ist, bei genügender Blendenlänge — erst außerhalb des Films (Strahl CBL). Die Korrektur auf Stäbchenmitte ergibt sich daraus sofort als $2r\cos\vartheta$. Die Linienkanten sind, wenn man genügend Mühe auf ein glattes Stäbchen verwendet und dasselbe während der Aufnahme dreht, hinreichend scharf, daß ihre Ausmessung auf $^1/_4$ mm durchführbar ist.

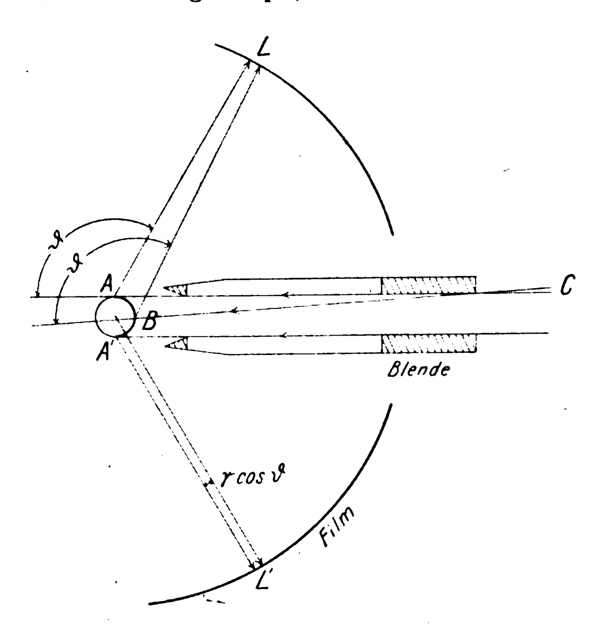
Benutzt wurde zur Untersuchung der *Li*-Salze durchwegs die Kupfer-*K*-Strahlung. Trotz der großen Stäbchendicke von 1,9 mm erreichte keine der Interferenzlinien auch nur die Breite

1) H. Küstner, diese Zeitschr. **23**, 257, 1922.
2) Eine theoretische Formel dieser Korrekturen findet ich bei H. Bohlin, Ann. d. Phys. **1**, 55, 1920.

eines Millimeters. Zur Vermeidung einer etwaigen Hydratbildung während der Aufnahme erhielt der Spektrograph im Innern eine Lage P_2O_5; auch wurde einigemal ein Vakuumspektrograph verwandt.

1. *LiCl*. *LiCl* gibt das letzte Wasser erst bei hoher Temperatur ab, andererseits zersetzt es sich bereits bei Rotglut langsam unter *HCl*-Abgabe. Das Anhydrid wurde daher auf folgende zwei Arten hergestellt:

Die Lösung wurde einmal im *HCl*-Strome zur Trockene gedampft, das andere Mal wurde



der einzudampfenden Lösung Chlorammonium hinzugefügt, das sich in der Hitze in *HCl* und NH_3 spaltet. Die auf beide Arten hergestellten wasserfreien Salze gaben vollständig identische Aufnahmen.

Tabelle I bringt das Ergebnis.

Spalte 1 gibt die korrigierten $\sin\frac{\vartheta}{2}$ $\left(\frac{\vartheta}{2} = \text{Glanzwinkel}\right)$, 2 die Angabe, ob β- oder α-Linie, 3 die Indizes der Netzebene, 4 und 5 die Werte

$$C_{\alpha\beta} = \frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{2a}.$$

Die β-Linien konnten wegen ihrer geringen Intensität nicht genau ausgemessen werden. Die gute Konstanz der C_α-Werte rechtfertigt die Korrektur auf die innere Kante auch bei leichteren Substanzen.

Da nur ungemischte Indizes vorliegen, haben wir es mit einem flächenzentrierten Gitter zu tun, das den *Cl*-Ionen zuzuschreiben ist; die *Li*-Ionen bilden das gleiche Gitter um die halbe

Tabelle I.

$\sin\frac{\vartheta}{2}$	α β	$h_1 h_2 h_3$	$C\alpha$	C_β	Intens. gesch.	Intens. ber.
0,232	β	111		$0{,}133_9$	*ss*	
0,2599	α	111	0,150		*st*	29
0,272	β	002		$0{,}135_8$	*ss*	
0,2990	α	002	$0{,}149_4$		*st*	32
0,381	β	022		$0{,}134_6$	*ss*	
0,4234	α	022	$0{,}149_6$		*st*	44
0,446	β	113		$0{,}134_1$	*ss*	
0,4955	α	113	$0{,}149_3$		*st*	47
0,5183	α	222	$0{,}149_6$		*m-st*	22
0,5998	α	004	$0{,}149_7$		*s*	13
0,6519	α	133	$0{,}149_5$		*m-st*	31
0,6683	α	024	$0{,}149_4$		*st*	47
0,7325	α	224	$0{,}149_5$		*st*	44
0,7771	α	{115 / 333	$0{,}149_5$		*st*	37
0,8474	α	044	$0{,}149_7$		*m*	21
0,8862	α	135	$0{,}149_7$		*sst*	53
0,8979	α	{006 / 244	$0{,}149_6$		*sst*	58
0,9465	α	026	$0{,}149_6$		*sst*	51

Würfeldiagonale verschoben (*NaCl*-Typ). Ihre Lage läßt sich an der Linienintensität gerade noch ohne Photometrierung erkennen, da der Strukturfaktor für gerade und ungerade Indizessumme sich verhalten muß wie 8 : 5. Zur Kontrolle gibt Spalte 6 die geschätzten Intensitäten, Spalte 7 die berechneten. Zu dieser Berechnung wurden nach üblicher Weise[1]) Strukturfaktor, Lorentzfaktor, Polarisationsfaktor, Häufigkeitszahl der Netzebenen und Absorption im Stäbchen berücksichtigt. Nicht berücksichtigt ist dabei der Debye-Faktor der Wärmebewegung und die Abhängigkeit der Laueschen Funktion ψ vom Winkel ϑ. Die Übereinstimmung von Spalte 6 und 7 ist in Anbetracht des letzteren Umstandes recht befriedigend.

Für C_α ergibt sich als Mittelwert $\overline{C_\alpha} = 0{,}1496$. Setzt man für λ_α den Mittelwert 1,539 aus der α- und α'-Linie des Kupfers, so ergibt sich für die Kantenlänge a des Elementarwürfels:

$$a = \frac{\lambda_\alpha}{2\overline{C_\alpha}} = (5{,}14_3 \pm 0{,}006)\ \text{Å}.$$

Die genauesten Dichtebestimmungen stammen wohl von Baxter: $\delta = 2{,}068$.

Dies gibt für a aus der Dichte bestimmt:

$$a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 42{,}40}{6{,}0618 \cdot 10^{23} \cdot 2{,}068}} = 5{,}13_4\ \text{Å}.$$

2. *LiBr*. Das Anhydrid wurde von der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogen. Zur Kontrolle wurde auch die wäßrige Lösung mit Ammoniumbromidzusatz eingedampft. Das auf die letzte Art hergestellte Anhydrid zeigte in einem Falle eine um etwa 1 Proz. vergrößerte Gitterkonstante. Vermutlich war nicht alles

1) Debye-Scherrer, diese Zeitschr. **19**, 481, 1918.

Ammoniumbromid verdampft und es lag Mischkristallbildung vor. Jedenfalls zeigten weitere auf die erwähnte Weise hergestellten Anhydride, die auf Ammoniumfreiheit mittels der Nesslerschen Reaktion untersucht wurden, diese Abweichung in der Gitterkonstante nicht mehr.

Tabelle II bringt das gewonnene Ergebnis. Die $\sin\frac{\vartheta}{2}$ sind Mittelwerte aus drei Aufnahmen.

Tabelle II.

$\sin\frac{\vartheta}{2}$	α β	$h_1 h_2 h_3$	C_α	Intens. gesch.
0,2431	α	111	0,1403	*st*
0,2793	α	002	0,1397	*st*
0,3969	α	022	0,1402	*st*
0,4659	α	113	0,1403	*st*
0,4874	α	222	0,1406	*m*
0,563	α	004	0,1407	*ss*
0,6117	α	133	0,1402	*st*
0,6264	α	024	0,1401	*st*
0,6881	α	224	0,1404	*st*
0,7296	α	{115, 333}	0,1403	*st*
0,7932	α	044	0,1402	*m-s*
0,8300	α	135	0,1402	*st*
0,8414	α	{006, 244}	0,1402	*st*
0,8862	α	026	0,1401	*st*
0,9204	α	335	0,1403	*st*
0,9306	α	226	0,1402	*st*

Da wieder nur ungemischte Indizes vorliegen, haben wir es mit einem flächenzentrierten Bromgitter zu tun. Die Lage der *Li*-Ionen macht sich in der Intensität kaum noch ohne Photometrierung bemerkbar. Es wird jedoch auch hier *NaCl*-Typ bestehen.

Für C_α ergibt sich: $\overline{C}_\alpha = 0{,}1402$ und daraus:

$$a = (5{,}48_9 \pm 0{,}007)\ \text{Å}.$$

Aus der Dichte $\delta = 3{,}464$ (Baxter) erhält man:

$$a = 5{,}48_2\ \text{Å}.$$

3. *LiJ*. Das wasserfreie Salz wurde durch Erhitzen des Hydrats gewonnen. Es konnte jedoch nicht ganz rein erhalten werden, da es in der Hitze Glas, Porzellan, Eisen usw. angreift.

Zuerst wollte es nicht gelingen, von *LiJ* brauchbare Aufnahmen zu erhalten. Die Films zeigten mit wachsendem Winkel ϑ einen so dichten Schleier, daß schon für etwa $\frac{\vartheta}{2} = 30^0$ die Linien nicht mehr zu erkennen waren. Als Ursache wurde unter anderem auch die Jod-*L*-Strahlung vermutet, die von der *Cu-K*-Strahlung angeregt werden mußte. Da kein brauchbares Antikathodenmaterial zur Verfügung stand, das eine längerwellige Primärstrahlung hätte liefern können, wurde das Kristallstäbchen mit einem Zylinder aus Aluminiumfolie von etwa 7 mm Radius umgeben. Die beiden Durchstoßpunkte des Primärstrahls mit diesem Zylinder waren so weit ausgeschnitten, daß der Zylinder während der Aufnahme um etwa 15^0 nach beiden Seiten um seine Vertikalachse gedreht werden konnte, ohne in den Kegel des Primärstrahls zu gelangen. Nachdem die Belichtungszeit um das Dreifache gesteigert worden war (6000 Mill. Amp.-Minuten bei 25 K. Volt), hoben sich auf dem Film die Linien, soweit der Filter wirkte, kräftig ab. Dies Verfahren führte auch bereits bei anderen Substanzen (z. B. SnJ_4) zum Ziel, bei welchen bisher Debye-Aufnahmen ebenfalls wegen der obengenannten Schwärzung scheiterten.

Tabelle III bringt die Mittelwerte aus 2 Aufnahmen des *LiJ*.

Tabelle III.

$\sin\frac{\vartheta}{2}$	α β	$h_1 h_2 h_3$	C_α	Intens. gesch.
0,222	α	111	$0{,}128_2$	*m*
0,256	α	002	$0{,}127_9$	*st*
0,3137	α	112	$0{,}128_1$	(?) *s*
0,3633	α	022	$0{,}128_4$	*st*
0,4253	α	113	$0{,}128_1$	*st*
0,4423	α	222	$0{,}128_7$	*st-m*
0,5158	α	004	$0{,}128_8$	*m-s*
0,5606	α	133	$0{,}128_5$	*st*
0,5741	α	024	$0{,}128_4$	*st*
0,6280	α	224	$0{,}128_2$	*st*
0,6676	α	{115, 333}	$0{,}128_4$	*st*
0,7264	α	044	$0{,}128_3$	*s*
0,7598	α	135	$0{,}128_3$	*st*
0,7694	α	{006, 244}	$0{,}128_2$	*st*
0,8117	α	026	$0{,}128_2$	*st-m*
0,8418	α	335	$0{,}128_3$	*st*
0,8513	α	226	$0{,}128_3$	*st*
0,9160	α	{117, 155}	$0{,}128_2$	*sst*
0,9258	α	046	$0{,}128_3$	*st*
0,9592	α	246	$0{,}128_2$	*sst*

Die Linie $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}3137$ ist mit größter Wahrscheinlichkeit der Papierhülle zuzuschreiben. Eine Probeaufnahme mit der Hülle allein zeigte im Bereich $0 < \sin\frac{\vartheta}{2} < 0{,}4$ bei sehr langer Belichtung mehrere Linien, darunter auch die fragliche.

Nach den auftretenden Indizes zu urteilen, liegt wieder *NaCl*-Gitter vor. Über den Einfluß der *Li*-Ionen auf die Intensität gilt hier erst recht das in der Nummer 2 Gesagte. Aus $\overline{C}_\alpha = 0{,}128_2$ erhält man:

$$a = (6{,}00 \pm 0{,}007)\ \text{Å}.$$

Aus der Dichtebestimmung von Baxter ($\delta = 4{,}061$) ergibt sich:

$$a = 6{,}014 \text{ Å}.$$

Einschließlich des von Debye-Scherrer (l. c.) bestimmten LiF haben also die Li-Halogenide bei Zimmertemperatur $NaCl$-Typ[1]. Nach Groth soll zwar Lehmann beim Abkühlen des wasserfreien $LiCl$ eine zweite Modifikation beobachtet haben, indem die Hexaeder des Anhydrids sich in salmiakähnliche Skelette umwandelten. Doch wird es sich hier um das Monohydrat handeln. Wir konnten an $LiCl$ bei Zimmertemperatur nicht die geringste Spur einer zweiten Modifikation finden, auch dann nicht, wenn dieses unmittelbar vor der Aufnahme 6 Stunden lang in Kohlensäureschnee-Azeton gekühlt war. Dagegen ergab die Untersuchung des Monohydrats ($LiCl + H_2O$) bei 24° C, abgesehen vom Kristallwasser, einen dem $CsCl$ ähnlichen Typ. Sichere Schlüsse über die Stellung des Kristallwassers lassen sich jedoch erst nach Photometrierung der Linien ziehen, wozu bis jetzt noch die Möglichkeit fehlte.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine einfache Formel der Linienverschiebung für die gewöhnliche Debye-Scherrersche Anordnung bei Verwendung verhältnismäßig dicker Pulverstäbchen gegeben.

2. Es wurde eine Filteranordnung beschrieben, welche die gegebenenfalls im Kristallpulver angeregte Eigenstrahlung und damit die Verschleierung des Films abschwächt.

3. Es wurden die Raumgitter der völlig wasserfreien Salze $LiCl$, $LiBr$ und LiJ untersucht und bei diesen $NaCl$-Typ gefunden.

Für die Aufnahmen des $LiCl$ und $LiBr$ wurde eine metallene, gasgefüllte Röntgenröhre (System Assar Hadding) verwendet, die von Prof. M. Siegbahn, Upsala, dem hiesigen Institut überwiesen wurde. Es sei ihm an dieser Stelle für dieses Geschenk der herzlichste Dank ausgesprochen! Die Aufnahmen mit dem Al-Filter sind wegen der nötigen stärkeren Exposition mit einer im hiesigen Institut gebauten metallenen Coolidge-Röhre gemacht.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Wie ich gerade erfahre, haben kürzlich Eug. Posnjak u. R. W. G. Wyckoff ebenfalls die Lithiumhalogenide nach der Pulvermethode untersucht und gelangten zum gleichen Ergebnis. (National Academy of Sciences, Washington, Vol 12, p. 248—251.)

München, Inst. f. theoret. Physik der Universität, März 1923.

(Eingegangen 25. März 1923.)

Elektronenabspaltung durch Stoßionisierung in Glas bei hohen Feldstärken.

Von A. Günther-Schulze.

H. H. Poole[1] konnte seine Messungen über die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ von Glas bei den konstanten Temperaturen 14 und 74° C und hohen elektrischen Feldstärken X durch die empirische Formel

$$\log \varkappa = a + bX \quad (1)$$

oder

$$\varkappa = e^{a+bX} \quad (2)$$

darstellen.

Wird $X = 0$ gesetzt, so wird $\varkappa = e^a$. Das ist offenbar die gewöhnliche elektrolytische Leitfähigkeit des Glases bei geringen Feldstärken. Mit zunehmender Feldstärke wächst $\varkappa$, also auch die Dichte i des das Glas durchfließenden Stromes nach einer Exponentialfunktion der Feldstärke an.

Es liegt nahe, hier eine Analogie zu den Vorgängen in Luft bei hohen Feldstärken anzunehmen, bei der i ebenfalls nach einer Exponentialfunktion wächst.

Es ergeben sich dann folgende Annahmen:

1. Auch im Glase vermögen freie Elektronen bei hinreichend großen Feldstärken durch Stoß neue Elektronen abzuspalten. Die Zahl der pro Zentimeter Weg von einem Elektron abgespaltenen Elektronen sei der Feldstärke X proportional, also gleich cX.

2a. Die primär vorhandenen freien Elektronen mögen nur an der Kathode entstehen.

Ist dann i_0 die Stromdichte des Elektronenstromes ohne Stoßionisation, L die Dicke der Glasplatte, i die Stromdichte bei Stoßionisation, so ist bekanntlich

$$\frac{i}{i_0} = e^{cXL}; \; i = i_0 e^{cXL}, \quad (3)$$

$$\varkappa = \frac{i}{X} = \frac{i_0 e^{cXL}}{X}, \quad (4)$$

oder mit Einführung neuer Konstanten

$$\log \varkappa = a + bX - \log X. \quad (5)$$

2b. Die primär vorhandenen freien Elektronen mögen im Volumen des Glases verteilt sein.

Dann wird

$$\frac{i}{i_0} = \frac{e^{cXL} - 1}{cXL}. \quad (6)$$

$$\log\left(\varkappa + \frac{1}{X^2}\right) = a + bX - 2 \log X. \quad (7)$$

Nach den Messungen von H. H. Poole ist $\log X$ sehr klein gegen bX und $\frac{1}{X^2}$ sehr klein gegen $\varkappa$.

1) Phil. Mag. 42, 488, 1921.

Also dürften sich die Messungen Pooles durch beide Gleichungen darstellen lassen.

Die Gleichungen (5) und (7) führen zu einer wichtigen, experimentell leicht prüfbaren und für die gemachten Annahmen entscheidenden Folgerung. Nach Gleichung (4) wächst die „Leitfähigkeit“ $\varkappa$ bei konstanter Feldstärke nach einer Exponentialfunktion der Dicke L der Glasplatte an.

Aus den Versuchen Pooles ist darüber nichts zu ersehen, da er die Dicke der Glasplatten nicht variiert hat. Es ist der Zweck dieser Zeilen, diese Prüfung anzuregen.

Sollte sich die ausgesprochene Vermutung bestätigen, so wäre damit eine verblüffende Ähnlichkeit zwischen der elektrischen Leitung in Gasen und in Glas bei hohen elektrischen Feldstärken aufgedeckt.

(Eingegangen 2. April 1923.)

Kolorimetrische Untersuchungen. IX.

Von Otto Meißner.

1. Das Farbdreieck.

Für jede der 100 Farben (und wenn man wollte, für beliebige Farbtöne dazwischen) kann man nach Wilh. Ostwald ein Farbdreieck aufstellen, gezeichnet am besten gleichseitig, eine Seite von oben (W: Weißpunkt), nach unten (S: Schwarzpunkt), d. h. die Grauskala; der dritte Punkt R ist die Farbe mit der Reinheit $r = 100$ (siehe Figur).

Schon Ostwald selbst hat einige der Linien darin hervorgehoben: RW als Gerade der „hellklaren“, RS als die der „dunkelklaren“ Farben, die Parallelen zu RW (RS) als Schwarz-(Weiß-) gleiche oder **Isomelanen** bzw. **Isoleuken**; die die Parallelen zu WS sind die Reingleichen, **Isokatharen** (wohl dem Bastardwort Ostwalds Isopuren, das freilich dafür leichter verständlich ist, aus „Sprachreinheitsgründen“ vorzuziehen).

Bezeichnen w, s und r Weißgehalt, Schwarzgehalt und Reinheit, etwa in Prozent, wo dann die zwischen den 3 Größen bestehende Beziehung

$$w + s + r = 100$$

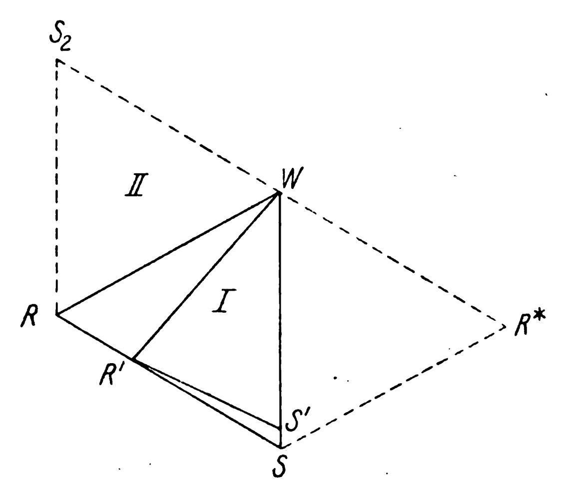
lautet, so sind die Senkrechten auf WS durch

$$w - s = \text{const}$$

definiert, analog die Lote auf RS und RW durch

$$r - s = \text{const} \quad \text{und} \quad r - w = \text{const.}$$

Da die Punkte WSR keine (formale) Auszeichnung voreinander haben und die Iso-



RWS = theoretisches Farbendreieck,
RWS_1 = einmal an RW gespiegeltes Farbendreieck,
R^*WS = Gegenfarbendreieck,
$R'WS'$ = praktisch herstellbares Farbendreieck einer „kalten“ Farbe.

katharen $\nparallel$ zu WS statt durch $r = \text{const}$ auch ebensogut durch

$$w + s = \text{const}$$

(wobei die letztere Konstante natürlich die obige zu 100 ergänzt) dargestellt werden können, so folgt sofort

$$w + r = \text{const} \quad \text{und} \quad s + r = \text{const}$$

sind die Parallelen zu WR bzw. SR.

Ohne Schwierigkeit findet man ferner, daß die Transversalen etwa von R aus durch $w:s = \text{const}$ definiert sind (man braucht nur eine Parallele zu WS zu ziehen, um dies aus der Ähnlichkeit der entstehenden Dreiecke abzulesen), ebenso sind

$$r:w = \text{const} \quad \text{und} \quad r:s = \text{const}$$

die Transversalen von S auf RW bzw. von W auf RS. In Ostwalds „logarithmischem“ Farbdreieck, wo r und s ins Unendliche rücken, werden die Geraden $r:w$ Parallele zu $W(\rightarrow S)$; er nennt sie Schattengleiche (**Isoskiën** würde ich mir vorzuschlagen erlauben) und betrachtet sie als physiologischen Ersatz der äußerlich nicht so ins Auge fallenden Isokatharen (Reingleichen), die in unseren („numerischen“) Farbdreiecke zu Linie WS $\nparallel$ sind. Schattengleiche heißen sie, weil sie durch zunehmende Beschattung (wachsenden Schwarzgehalt) eines Gegenstandes, z. B. eines grünen Blatts oder roten Stücks Papier hervorgerufen werden.

$w:s = \text{const}$ sind die Graugleichen (**Isaipolien**), man kann sie auch $\frac{w}{w+s} = \text{const}$ schreiben; dies ist leicht zu verifizieren und ergibt sich direkt aus den bekannten Sätzen über

4 proportionale Größen, wenn man const $= \frac{c_1}{c_2}$ setzt und bedenkt, daß jede beliebige Kombination von c_1 und c_2 ebenfalls eine Konstante ist. Ebenso sieht man leicht ein, daß die Graden $\frac{w+r}{s+r} =$ const ebenfalls mit den durch die Gleichung $\frac{w}{s} =$ const definierten identisch sind.

Betrachtet man rws als Dreieckskoordinaten, mit der Nebenbedingung (eine solche muß ja stets vorhanden sein) $r + w + s = 100$, so ergeben sich die oben abgeleiteten Gleichungen sozusagen von selbst.

2. Spiegelungen des Farbdreiecks.

Es ist sehr naheliegend, das Farbdreieck über seinen ursprünglichen Bereich hinaus, etwa über die „hellklare" Linie RW, fortzusetzen. Man erhält in diesem Fall negative Schwarzgehalte. Man kann nun einfach definieren, das durch Spiegelung an RW erhaltene neue Dreieck $R_{(1)}WS_2$ sei dem ursprünglichen $R_{(1)}WS_{(1)}$ spiegelbildlich gleich. Aber die Annahme — s ' s hat doch auch wohl ihre physikalische, energetische Berechtigung. s bedeutet ja nur das Nichtvorhandensein von farberzeugenden Vorgängen an gewissen Spektralstellen, — s kann nichts anderes bedeuten. Mit w ist es ganz ebenso; — w bedeutet, daß die Vorgänge, die w erzeugen, in entgegengesetzter Richtung erfolgen; das ist hier, wo fast nie kohärentes Licht in Frage kommt, gleichgültig.

Die 2. Spiegelung von R_1WS_2 längs WS_2 führt zu einem andern Ergebnisse: dem Ostwaldschen „Farbkörper" entsprechend wird das 3. Dreieck R_2WS_2 eins für die Gegenfarbe $c' = 100 - c$ der ursprünglichen (von R_1WS_1). Bei fortgesetzter Spiegelung würde aber das $\triangle R_3WS_1$ dem Farbton c statt wie in Wirklichkeit c' zugehören. Wir müssen deshalb eine (sehr einfache) Riemannsche Fläche, nämlich 2 etwa längs R_2W zusammenhängende Ebenen denken. Die Dreiecke R_2WS_3, R_3WS_3 usw. liegen dann im unteren Blatt, R_5WS_5 bis R_6WS_1 wieder im oberen. Je 2 übereinanderliegende Dreiecke haben die gleichnamigen Endpunkte WRS (nur mit um 3 verschiedenem Zeiger), aber entgegengesetzte Farbtöne. Denkt man sich nun die Dreiecke der oberen Ebene durchlöchert, etwa abwechselnd „leere" und „volle" Quadrate von solcher Kleinheit, daß beim normalen Sehen die Farben der oberen und unteren Ebene sich physiologisch vermischen, so ergeben, falls das Verhältnis der Flächeninhalte der leeren zu dem der vollen Quadrate = 1 ist (man könnte von einem Durchsichtigkeitsquotienten 1 oder noch besser Durchsichtigkeitskoeffizienten $^1/_2$ oder 50 Proz. reden), die Gegenfarben ein Weiß von r Proz., so daß das Gesamtweiß $r + w$ wird, und zwar an jedem Punkte. Wir erhalten also dann 6 Graudreiecke, die abwechselnd mit der Graulinie WS und der Weißlinie ($WR \equiv$) WW aneinander stoßen; die äußeren Seiten sind stets WS-Seiten, also Graulinien.

Wie die Verhältnisse bei einer Spiegelung des Farbdreiecks um RS liegen, ist hiernach leicht einzusehen.

3. Das wirkliche Farbdreieck.

Wie Ostwald gezeigt hat und jeder nachprüfen kann, haben die von den Malern als „kalt" bezeichneten Farben (etwa 35—85c) einen „natürlichen", von ihm auf etwa $^1/_3$ geschätzten Schwarzgehalt, d. h. ihr $s \geq 33$, während es bei den „warmen" Farben, besonders um 05c herum, bis auf 0 herabgehen kann. Da nun auch das „absolute" Schwarz nicht streng erreichbar ist, sondern nur ein „Grau" 02 bis 04, sagen wir 03, so ist die letzte realisierbare Transversale von R auf die Graulinie WS nicht durch $\frac{w}{s} = 0$, sondern durch $\frac{w}{s} = \frac{3}{97}$ gegeben. Bezeichnet man ihren Schnitt mit WS mit S', so sind die Farben des (schmalen) $\triangle RS'S$ auch bei den warmen Farbtönen praktisch nicht herzustellen.

Bei den kalten Farben ist statt R der Punkt R', der Schnittpunkt der Geraden $r:s = 1:2$ mit RS zu nehmen. Auch die Farben des ziemlich großen $\triangle R'RW$ sind nicht herstellbar, ebensowenig natürlich die des $\triangle R'S'S$. Eine „hellklare" Reihe sensu stricto gibt es also überhaupt nicht. WR' macht aber den Eindruck einer solchen.

4. Farbe und Gegenfarbe = Grau.

Nach Ostwald[1]) ergeben 2 reine Gegenfarben ein Grau 50 (d. h. $w = 50$, $s = 50$). Da nun von 2 Gegenfarben stets eine der „kalten" Hälfte des Farbkreises angehört, also einen Schwarzgehalt von 33 bei größter Reinheit hat, muß, damit die entstehende Mischung eine unbunte Farbe wird, auch die zugehörige Farbe aus der warmen Hälfte 33 Proz. Schwarz enthalten, d. h., das wirklich entstehende Grau hat den Weißgehalt 17 (100—50—33). Das ist ein „mittleres" Grau. Da man 100proz. Weiß zwar selten, 80—90 proz. aber öfter zu sehen bekommt, das tiefste Schwarz aber

1) Mathet. Farbenlehre, S. 88.

selten unter 3 kommt, erscheint uns als „mittleres Grau“ nicht das mit $w = 50$, sondern mit $w = \sqrt{3 \cdot 90} = 17$, das geometrische Mittel von „ganz weiß“ und „tiefschwarz“.

Mehr anhangsweise möchte ich hier bemerken, daß ich auf der Grauskala bis 60 die Farben als weiß bezeichnen würde, bis 36 hellgrau, bis 20 mittelgrau, bis 12 dunkelgrau, von da ab schwarz. Diese Weißgehalte entsprechen fast genau der geometrischen Reihe mit dem Quotienten 0,6.

Bei der Mischung von Gegenfarben, die Weiß enthalten, wird natürlich auch das entstehende Grau heller.

Die allgemeine Formel für die Mischung zweier verschieden reiner Gegenfarben $c_1 w_1 s_1$, $100 - c_1 w_2 s_2$ läßt sich leicht aus dem Farbenrhombus, dessen eine Diagonale die Graulinie, dessen andere durch $w = s$ definiert ist, ablesen. Man ersieht daraus sofort die Richtigkeit der oben angeführten Ostwaldschen Bemerkung: Die resultierende Mischfarbe liegt in der Mitte der Verbindungslinien der Punkte, die die beiden Gegenfarben repräsentieren. Man sieht auch gleich, daß die Reinheiten gleich sein müssen, wenn eine unbunte Mischfarbe resultieren soll. Die Verhältnisse bei der Mischung beliebiger Farben sollen an dieser Stelle nicht untersucht werden; man bedarf dazu des im nächsten Abschnitte zu besprechenden Farbendoppelkegels.

5. Das Farbendoppelkonoïd.

Durch Rotation des „idealen“ Farbendreiecks *RWS* um die Graulinie *WS* erhält man den Farbendoppelkegel, dessen „Nordpol (um die Ideen zu fixieren) *W*, Südpol *S*, Äquator der „Reine-Farben-Kreis“ ist. Herstellbar ist der Doppelkegel in praxi nicht. Nehmen wir als „Nullmeridian“ etwa die Linie

$$S - (c = 00 =) \text{ Reingelb} - W,$$

so wird der Äquator ein ellipsenartiges Gebilde und liegt auch nicht mehr in der früheren Ebene, sondern tiefer, bei den „kalten Farben“, auf dem durch die Kennzahlen $c \cdot 00 \cdot 33$ bezeichneten Punkte. Man könnte das Gebilde als Doppelkonoïd bezeichnen.

Anders ist es wieder beim logarithmischen Farbdreieck, das man für diese Zwecke vielleicht am besten so legt, daß *WR* horizontal, *WS* vertikal geht; beide Punkte R $(r = 100)$ und S $(s = 100)$ liegen im Unendlichen. Bei der Rotation entsteht dann ein „Halbraum“, der sich aber in Wirklichkeit auf ein einfaches Konoïd reduziert. Benutzt man statt der Kennzahlen die „Farbzeichen“ (was hier im wesentlichen auf eine wechselnde Einteilung der Grundfläche hinausläuft), so wird ein richtiger Kegel, mit der Spitze nach unten, daraus, oder wenigstens ein Konoïd mit einem Kreis als Grundfläche, während der „Pol“ der Meridiane nicht stets auf dieselbe Stelle der Kegelachse zu fallen braucht.

6. Reduktion der Kennzahlen.

Keine in der Natur vorkommende Fläche ist „ideal rauh“. Während nun bei vielen Farbaufstrichen und sonstigen Farben sich die Spiegelung bei Ermittelung der Kennzahlen nicht sehr störend bemerkbar macht, ist dies mehr der Fall z. B. bei Baumblättern. Zumal bei alten Eichblättern von an sich nur kleiner Reinheit empfand ich den Spiegelungseinfluß oft sehr störend. Bei Einzelmessungen kam manchmal $w + s > 100$ heraus, also eine unmögliche negative Reinheit. Hierbei, wie auch bei Benutzung schlechter Farbfilter, wird r stets zu klein gefunden. Die von mir benutzten, von Ostwald persönlich hergestellten Farbfilter[1]) sind gut; an ihnen hat es nicht gelegen, sondern eben an der Spiegelung. Man kann nun (wenigstens mit erster, aber guter Annäherung) annehmen, daß man das Verhältnis $w:s$ richtig erhält. Die Reinheit kann man schätzen, wenn man genug Übung hat, auch durch Vergleich mit Ostwalds „Farbkörper“-Atlas (annähernd und) hinreichend genau bestimmen. Zu exakten Bestimmungen der Kennzahlen ist der Farbkörper nicht geeignet und nicht bestimmt. Hat man nun so auf eine Art r ermittelt und sind w_B und s_B die beobachteten Weiß- und Schwarzgehalte, so sind die berechneten w_R und s_R aus den Gleichungen

$$w_R = w_B \frac{100}{r + w_B + s_B}$$

$$s_R = s_B \frac{100}{r + w_B + s_B}$$

zu bestimmen.

Durch Polarisierung des Lichts ließe sich die Spiegelung wohl vermeiden. Ich habe, nicht ohne Erfolg, zu diesem Zweck, am Fenster mit Seitenlicht arbeitend, einen Satz schräggestellter Glasplatten angewandt.

1) Kol. Unters. V, diese Zeitschr. **21**, 159, 1920.

Potsdam, 11. April 1923.

(Eingegangen 16. April 1923.)

Über die anomale magnetische Anfangspermeabilität in *Ni* und Stahldrähten in Wechselfeldern hoher Frequenz.

Von B. Wwedensky und K. Theodortschik.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir gefunden, daß die Permeabilität der Eisendrähte im Wellenlängenintervall von etwa $\lambda = 300$ m bis $\lambda = 54$ m nicht konstant ist, sondern einen ziemlich verwickelten Verlauf zeigt. Weitere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß dieselbe Anomalie auch *Ni* und Stahl aufweisen. Im folgenden mögen die Resultate[2]) mitgeteilt werden, die nach der in der zitierten Arbeit angewandten Grundmethode (Schwebungsmethode) ohne Abänderung der Apparatur erhalten wurden.

Über die Einzelheiten möge auf die zitierte Arbeit verwiesen werden; hier sei nur folgendes erwähnt: Die durch die Einführung des Ferromagnetikums in die Selbstinduktionsspule eines Schwingungskreises verursachte sehr geringe Änderung ΔL der Selbstinduktion L wurde durch die entsprechende Änderung der Kapazität C kompensiert; dann gilt

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{\Delta C}{C}$$

und ferner

$$[\mu] = 1 + \frac{S}{q}\frac{(-\Delta C)}{C};$$

hier bedeuten: $[\mu]$ die scheinbare Permeabilität, S und q die Querschnitte der Selbstinduktionsspule bzw. des Ferromagnetikums (Drähte). Die erhaltenen Resultate sind in den Tab. I und II

Tabelle I.
Nickel $d = 0{,}099$ mm

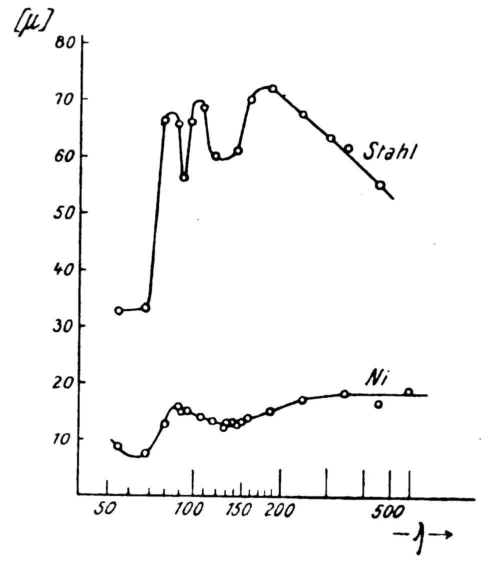
Nr.	λ m	C	$-\Delta C$	Spule	$\frac{S}{q}\,10^{-4}$	$[\mu]$
19	585	1024	0,330	A	5,32	18,2
18	458	603	0,170	„	„	16,0
17	354	358	0,101	„	„	17,5
16	245	166	0,050	„	„	17,0
1	187	523	0,296	D	2,41	14,6
2	157	374	0,199	„	„	13,8
15	148	330	0,162	„	„	12,8
11	140	308	0,143	„	„	12,2
14	137	299	0,143	„	„	12,5
13	133	282	0,130	„	„	12,9
12	128	258	0,114	„	„	11,7
3	118	216	0,107	„	„	13,0
4	105	180	0,094	„	„	13,6
5	94	150	0,085	„	„	14,9
10	91	135	0,076	„	„	14,5
6	89	129	0,078	„	„	15,5
9	79	448	0,158	C	3,23	12,4
8	67,5	337	0,063	„	„	7,05
7	54	225	0,052	„	„	8,5

1) B. Wwedensky und K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922.

2) Vorgetragen in der Sitzung der VIII. Versammlung der Russischen Elektrotechniker (Oktober 1921).

Tabelle II.
Stahl $d = 0{,}050$ mm

Nr.	λ m	C	$-\Delta C$	Spule	$\frac{S}{q}\,10^{-4}$	$[\mu]$
15	458	603	0,157	A	20,8	55,2
14	354	358	0,104	„	„	61,5
1	301	1282	0,840	D	9,46	63,1
13	245	166	0,053	A	20,8	67,5
2	187	523	0,393	D	9,46	72
3	157	374	0,272	„	„	70
12	140	308	0,196	„	„	61
4	118	216	0,135	„	„	60
5	105	180	0,129	„	„	68,7
6	94	150	0,103	„	„	66,2
11	91	135	0,078	„	„	56
7	89	129	0,089	„	„	66
10	79	448	0,232	C	12,65	66,3
9	67,5	337	0,085	„	„	33
8	54	225	0,056	„	„	32,5



und in der Fig. 1 zusammengestellt. Die Drähte waren wie früher von 15 cm Länge; ihre Stärke betrug für *Ni* 0,099 mm und für Stahl 0,050 mm; sie waren je sieben an Glasstäbchen mit Wachs angeklebt. Die magnetische Feldstärke betrug, wie die Messungen ergaben (l. c.), wenige Hundertstel Gauß; also kann die beobachtete Permeabilität wirklich als Anfangspermeabilität betrachtet werden.

Wie die Kurven zeigen, ist auch hier der Verlauf der Permeabilität verwickelt, besonders beim Stahl (abgeschreckt). Obwohl in der *Ni*-Kurve das Maximum bei ca. 88 m auftritt (bei *Fe* bei ca. 100 m), besteht doch zwischen *Ni* und *Fe* eine unerwartete Ähnlichkeit. Der Stahl erweist deutlich das „*Fe*-Maximum" (bei ca. 100 m); außerdem besitzt er noch zwei Maxima bei ca. 88 m und 180 m.

Die Veränderlichkeit der Permeabilität mit λ zeugt für das Vorhandensein einer selektiven

Absorption oder „magnetischen Leitfähigkeit" (Arkadiew[1]), die u. a. auch in die Wirbelstromformeln eingehen muß. Da die Untersuchung der Absorption noch im Gang ist, verschieben wir auch die Bestimmung der „wahren" Permeabilität auf eine zukünftige Mitteilung und führen hier auch keine Korrektion auf Wirbelströme ein.

1) W. Arkadiew, diese Zeitschr. **14**, 928, 1913; Ann. d. Phys. **65**, 643, 1921; R. Gans u. R. Loyarte, Ann. d. Phys. **66**, 110, 1921.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität.
Januar 1923.

(Eingegangen 5. März 1923.)

Zur Notiz von Herrn A. Goldhammer über Permeabilität eines künstlichen magnetischen Mediums (diese Zeitschr. 24, 111, 1923).

Von H. Maurer.

Herr Goldhammer hat mit Recht darauf hingewiesen, daß man in Poissons Formel zur Berechnung der Permeabilität μ' eines künstlichen Mediums die Permeabilitäten μ_0 des Materials einsetzen muß, die nicht der äußeren Feldstärke H_e sondern der inneren H_i entsprechen, wo zwischen den Größen die Gleichung $3H_e = (\mu_0 + 2) H_i$ besteht. Mit den μ_0 Werten aus Landolts Tabellen erhält man dann folgenden Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung:

H_e	18,8	100	163	222	341
H_i	1,3	5,9	9,5	12,5	18,2
μ_0	42,6	48,5	49,8	51,1	54,3
μ' (ber.)	2,328	2,345	2,348	2,351	2,357
μ (beob.)	2,393	2,398	2,402	2,409	2,413

Die beobachteten Mittelwerte μ' sind also etwa 2,4 Proz. größer als die berechneten. Da μ_0 nur zwischen 42,6 und 54,3 schwankt, war der von Herrn Goldhammer zur Rechnung benutzte Wert $\mu_0 = 70$ merklich zu groß; auch er entsprach den äußeren Feldstärken H_e statt den inneren H_i. Um den bei $H_e = 18,8$ beobachteten Wert $\mu = 2,393$ auch rechnerisch zu erhalten, müßte man $\mu_0 = 80,2$ einsetzen, was bei dem Stahl aus Landolts Tabellen einem Wert $H_i =$ ca. 43 entspräche. Eine solche Steigerung gegenüber dem Fall unendlich kleiner Kugeln ($H_i = 1,26$) wird man kaum annehmen wollen; weshalb ich glaube, daß der Stahl der Goldhammerschen Versuche wohl etwas andere Permeabilität als jener in Landolts Tabellen gehabt hat.

Allerdings steht, wie Herr Goldhammer darlegt, die Rechnung überhaupt auf unsicherer Grundlage, weil man H_i und damit das zugehörige μ_0 nicht genau kennen kann, so daß der theoretische Wert, den Herr Goldhammer durch Versuch prüfen möchte, selbst nicht sicher angegeben werden kann. Immerhin sollten sich doch, soweit dies zu ermöglichen ist, die in die Rechnung einzusetzenden Permeabilitäten auf eine praktische Untersuchung der benutzten Stahlsorte selbst gründen.

Berlin, April 1923.

(Eingegangen 30. April 1923.)

Über Verfeinerung der Spiegelablesung.

Von Willy Möbius.

Bei der üblichen subjektiven Spiegelablesung pflegt man mit etwa 2 m Skalenabstand zu arbeiten und noch Zehntel Skalenteile (0,1 mm) zu schätzen. Werden die Ausschläge kleiner als einige Zehntel Millimeter, so wird ein empfindlicheres Instrument benutzt, vorausgesetzt, daß ein solches vorhanden ist. In Ermangelung eines solchen kann man auf den Gedanken kommen, die Ablesung zu verfeinern, und so stellte ich mir die Aufgabe, ein Galvanometer etwa zwei Zehnerpotenzen weiter abwärts benutzbar zu machen. Aussicht auf Erfolg konnte sie natürlich nur dann haben, wenn das Instrument eine gute Ruhelage hatte. Ein von mir benutztes Drehspulgalvanometer der Firma Siemens & Halske zeigte in der Tat eine solche. Trotz der Unruhe im Gebäude war bei der üblichen Ablesung an ihm keinerlei Bewegung durch Erschütterung usw. zu beobachten. Dieses Galvanometer diente daher zunächst als Versuchsinstrument. Es hatte bei 40 Ω System- und 200 Ω Grenzwiderstand den Reduktionsfaktor $130 \cdot 10^{-10}$ Amp./mm/m[1]).

Zunächst wurde versucht, die verfeinerte Ablesung durch starke Okularvergrößerung zu erreichen. Eine solche vertrugen aber die benutzten Linsen und Hohlspiegel nicht. Die stark vergrößerten Bilder von Fäden, Teilstrichen und Spalten zeigten keine genügend scharfen Ränder mehr. Infolgedessen wurde zu einer mittleren Vergrößerung übergegangen unter Benutzung des etwa 30fachen Mikroskopes mit Fadenmikrometer eines Zeißschen Sphärometers nach Abbe, dessen Trommelteile 0,001 mm entsprechen. Das handliche feste Stativ des Instruments ist auch hier außerordentlich zweckmäßig. Um das Mikrometer voll ausnutzen zu können, müssen aber die beobachteten Bilder, abgesehen

1) Infolge einer falschen Zuleitungsspirale; mit der richtigen war der Wert früher halb so groß.



von genügend scharfen Rändern, eine Breite haben, die zu dem Doppelfaden des Mikrometers paßt. Diese Bedingung mußte sich durch Verwendung von Interferenzstreifen erfüllen lassen. Am geeignetsten erschienen die Fresnelschen Streifen. Bei diesem Verfahren brauchte keine so große Vergrößerung angewendet zu werden, wie bei alleiniger Verstärkung der Okularvergrößerung des gewöhnlichen Ableseverfahrens, da die Verkleinerung durch die Fernrohrlinse wegfiel.

Er wurde daher ein Fresnelscher Doppelspiegel hergestellt aus rückseitig versilbertem Objektträgerglas von 1,5 mm Dicke. Die beiden Spiegelchen waren je 10 mm lang und 4 mm breit und mit Klebwachs auf einem Deckglas von 0,35 mm Dicke und passender Größe aufgekittet. Das Ganze wurde an Stelle des Galvanometerspiegels eingesetzt und hat sich schon zwei Monate lang unverändert erhalten. Die Herstellung des Doppelspiegels bietet bei genauer Beobachtung seiner Wirkungsweise[1]) gar keine Schwierigkeit. Es wurde nahezu in Richtung der Spiegelnormalen beleuchtet und beobachtet, und zwar stand der durch Nernstfaden beleuchtete Spalt unmittelbar vor dem Mikroskop, und die Beobachtung geschah unter dem Spalt hindurch, unter Vorschaltung eines etwa 50 cm langen Messingrohres, um störendes Nebenlicht abzublenden. Durch Regulierung der Spaltbreite und geringe Drehung des Spaltes „in seiner Ebene" kann man auf beste Sichtbarkeit der Streifen einstellen. Aus dem Streifensystem wurde mittels einer Schlitzblende vorm Mikroskop ein Stück von passender Höhe herausgeblendet.

Was nun die Erzeugung der erforderlichen Streifenbreite anlangt, so ist zu beachten, daß diese mit der Entfernung des Mikroskopes von den Spiegeln zu-, mit zunehmender Neigung der Spiegel gegeneinander, von ihrer Lage in einer Ebene ausgehend, abnimmt, daß aber andererseits mit zunehmender Neigung das Interferenzgebiet dem Doppelspiegel näher rückt, und daß endlich die Tiefe des Interferenzfeldes, in Richtung Spiegel-Mikroskop gemessen, mit der Länge der Spiegel wächst. Für den vorliegenden Zweck ist es erwünscht, die erforderliche Streifenbreite in möglichst großer Entfernung vom Spiegel zu erzielen, weil dann bei gleicher Spiegeldrehung eine größere Streifenverschiebung am Mikrometer abgelesen wird[2]). Dem wird aber, wie gesagt, durch die mögliche Spiegellänge ein Ziel gesetzt, denn die wirksame Spiegellänge ist durch den Durchmesser des Galvanometerfensters begrenzt. Dieser wurde durch die verwendete Spiegellänge von 2×10 mm gerade voll ausgenutzt. Diese Spiegellänge wiederum ergab bei voller Ausnutzung, d. h. so, daß man vom Beobachtungsplatze aus die Bilder der Lichtquelle gerade an den äußersten Rändern der Spiegel erscheinen sieht, die erforderliche Streifenbreite in etwa 2 m Abstand vom Galvanometer. Die Ausnutzung mußte natürlich durch geeignete Wahl der Spiegelneigung erreicht werden.

Nach Einsetzen des Doppelspiegels ins Galvanometer, das ohne Benutzung einer erschütterungsfreien Aufhängung auf einer in die Zimmerwand gemauerten Steinkonsole stand, zeigte dieses tagsüber Schwankungen, die von Erschütterungen herrührten, von der Größenordnung eines Hundertstel Millimeters. Abends oder auch in den frühen Morgenstunden, besonders des Sonntags, war die Größenordnung der Schwankungen nur noch 0,001 mm. Die Einstellung auf die Streifen war beim Mittelnehmen aus einigen Ablesungen auf etwa 0,001 mm genau, so daß man mit dieser Anordnung unter sonst gleichen Umständen 0,001 mm etwa ebenso sicher ablesen kann, wie man 0,1 mm bei der gewöhnlichen Ablesung schätzt. Folgende Beobachtungsreihe wurde (als erste und einzige) an einem Sonntagvormittag bei leichten Erschütterungsstörungen aufgenommen.

Stromstärke in 10^{-10} Amp.	0,3[3])	1	2	3	5	10[4])	50[3])
Streifenverschiebung in 0,0001 mm (Zehntausendstel mm)	48	150	337	485	728	1515	7520
	70	159	297	412	774	1549	7600
	55	142	281	462	733	1538	7590
	40	159	332	442			
	87	156	274				
	50		285				
	62						
Mittel:	60	153	301	450	745	1534	7570
Stromstärke nach $50 \cdot 10^{-10}$ Amp. als Reduktionsfaktor ausgerechnet	0,40	1,01	1,99	2,98	4,93	10,00	50

1) A. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. 6, S. 907, 1906.

2) Vielleicht ließe sich auch der Abstand der beiden Fäden des Mikrometers voneinander noch etwas vergrößern.

3) Stärkere Erschütterungsstörungen, Montag vorm. gemessen.

4) Auch schon stärkere Störungen.

Die größte Abweichung der gemessenen von der wirklichen Stromstärke beträgt hiernach $0{,}07 \cdot 10^{-10}$ Amp., was einer Ablesungsgenauigkeit von 0,001 mm entspricht.

Auf 1 m Skalen- bzw. Mikroskopabstand bezogen ergibt sich also folgende Gegenüberstellung. Bei obigem Drehspulinstrument und gewöhnlicher Ablesung auf 1 mm ist die kleinste zu messende Stromstärke $13 \cdot 10^{-10}$ Amp., bei der Feinablesung $0{,}13 \cdot 10^{-10}$ Amp., beim zweispuligen Panzergalvanometer nach Du Bois und Rubens[1]) mit leichtem Gehänge, 10 Sek. Periode und $2 \times 100\ \Omega$ parallel (Normalempfindlichkeit 800) und 0,1 mm Ablesung $0{,}18 \cdot 10^{-10}$ Amp., beim „Eisengalvanometer" nach Paschen[2]) mit 8 Sek. Periode, $17\ \Omega$ und 0,1 mm Ablesung $0{,}4 \cdot 10^{-10}$ Amp. Ablesung des Panzergalvanometers auf 0,1 mm ist aber infolge der magnetischen Störungen wohl kaum möglich. Mit dem vierspuligen Galvanometer nach Paschen[2]) mit einer Normalempfindlichkeit von 16000 kann und will diese verfeinerte Ablesung selbstverständlich nicht in Wettbewerb treten. Dagegen wäre die Frage von Interesse, ob sich die Methode der Feinablesung auch auf diese höchstempfindlichen astatischen Instrumente ausdehnen ließe. Denn bei zweispuligen Instrumenten ist wegen der magnetischen Störungen wohl schon von vornherein nicht daran zu denken, und auch bei vierspuligen müßte vorher die gute Ruhelage bei gewöhnlicher Ablesung festgestellt sein, um überhaupt Erfolg zu versprechen. Da der Spiegel bei solchen Instrumenten etwa 2 mm Durchmesser zu haben pflegt, wäre immerhin Aussicht, wenigstens um den Faktor 10 weiterzukommen. Man könnte ja auch versuchen, neben dem Galvanometerspiegel noch einen festen Spiegel zu stellen, so daß beide zusammen ein Spiegelpaar von größerer wirksamer Spiegellänge ergeben. Allerdings würde die Einstellung auf Sichtbarkeit der Streifen dann erheblich schwieriger werden.

Der Abstand zweier dunkler Streifen betrug 0,074 mm. Der gesamte Meßbereich des Fadenmikrometers umfaßt 0,8 mm, so daß der Anschluß an die gewöhnliche Ablesung erreicht ist. Für das Grenzgebiet könnte man entweder mit Widerstand arbeiten oder auch mit der gewöhnlichen Ablesemethode und stärkerer Okularvergrößerung oder mit der Vielfachspiegelmethode nach Geiger[3]). Man kann übrigens auch gleichzeitig mit zwei Meßbereichen arbeiten, dem feinen und dem gewöhnlichen, indem man für diesen nur das Bild der einen Spiegelhälfte benutzt. Diese Möglichkeit ist vielleicht für genaue Nullmethoden von besonderem Vorteil. Natürlich kann man die beschriebene Anordnung auch anderweitig zur Messung sehr kleiner Winkeldrehungen verwenden; 0,001 mm bei 2 m Mikroskopabstand entspricht einem Drehungswinkel von 0,05 Sek. Bei Verwendung längerer Spiegel, falls dies das betreffende Anwendungsgebiet zuläßt, kann man damit noch weiter herunterkommen.

1) Du Bois u. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 20, 77, 1900.
2) F. Paschen, diese Zeitschr. 14, 521, 1913.
3) L. Geiger, diese Zeitschr. 12, 66, 1911.

Nachdem ich den Gedanken zu vorstehender Untersuchung gefaßt hatte, machte mich Herr Prof. Dr. Köhler-Jena darauf aufmerksam, daß man auch Interferenzstreifen erhalten könne, wenn man „zwei Spalte auf einem Galvanometerspiegel anbringe". Dieser Gedanke ist schon von P. Weiß[1]) ausgeführt worden, ebenfalls unter Anwendung eines Okularmikrometers. Weiß hat nach seiner Angabe bei 4 m Mikrometerabstand das Vierfache der gewöhnlichen Ablesegenauigkeit erreicht. Volkmann[2]) bemerkt dazu, daß diese Methode der gewöhnlichen nicht überlegen sei. Das stimmt zwar insofern, als kein größerer Winkel erzielt wird. Der Zweck solcher Verfahren ist ja aber nur die genauere Messung des Winkels.

Ich habe daher auch dieses Verfahren nachträglich noch untersucht und gleichzeitig zur Prüfung der Ruhelage verschiedener Galvanometer verwendet. Denn es kam darauf an, festzustellen, ob die notwendige gute Ruhelage nicht nur eine zufällige Eigenschaft des einen von mir benutzten Instrumentes wäre. Im ganzen wurden 12 Drehspulinstrumente untersucht, 7 von Siemens & Halske, 3 von Hartmann & Braun, 2 von Kaiser & Schmidt, von verschiedenen Meßbereichen. Um die zwei Lichtfelder herzustellen, wurde der größte Teil des Galvanometerspiegels durch ein übergehängtes oder vors Fenster geklebtes Schirmchen aus schwarzem Karton abgeblendet, so daß rechts und links je ein Segment von etwa 2 mm größter Breite freiblieb. Bei Hohlspiegeln gelangen die beiden Lichtfelder in der Nähe des Spaltbildes von selbst zur Deckung, und in dieser Gegend entstehen Streifen Fresnelscher Art. Bei Planspiegeln wird dasselbe durch Einschalten einer Linse erreicht.

Auf diese Weise ergaben einige Spiegel recht gute Streifen, wenn auch nie ganz so schön wie der Doppelspiegel, bei anderen konnten sie infolge Verkantung der Lichtfelder[3]) trotz Drehung des Spiegels „in seiner Ebene" (ohne allerdings darauf viel Zeit zu verwenden) nur

1) P. Weiß, Compt. rend. 128, 876, 1899.
2) W. Volkmann, diese Zeitschr. 12, 223, 1911.
3) Vgl. A. Winkelmann a. a. O., S. 918, Fig. 295.

mit Mühe erkannt werden und standen dann oft schief. Es ist daher nicht sicher, ob man mit jedem Spiegel für höchste Genauigkeit brauchbare Streifen bekommt, und man muß im allgemeinen eine etwas kleinere Empfindlichkeit als bei einem guten Doppelspiegel erwarten, zumal auch die üblichen Spiegeldurchmesser (13 bis 15 mm) kleiner sind als die Länge des von mir verwendeten Doppelspiegels von 20 mm. Die erforderliche Streifenbreite entsteht dann in nur etwa 1,5 m Mikroskopabstand, unabhängig von der verwendeten Brennweite von Spiegel oder Linse. Wenn man daher mit dem vorhandenen Spiegel Schwierigkeiten hat und keinen Doppelspiegel herstellen will, ist es vorteilhaft, einen langen schmalen Streifen guten Spiegelglases als Galvanometerspiegel einzusetzen.

Von den 12 Galvanometern, die sämtlich auf der Steinkonsole stehend und mit etwa 1,5 m Skalen- bzw. Mikroskopabstand untersucht wurden, zeigten, abgesehen vom Temperaturgang (s. w. u.) tagsüber bei gewöhnlicher Ablesung 4 Erschütterungsstörungen unter 0,1 mm, 7 zwischen 0,2 und 0,5 mm, 1 fast 1 mm, nachts bei Feinablesung 6 so kleine Störungen, daß gute Streifen auf 0,001 mm abgelesen werden könnten, 3 blieben unter 0,05 mm, die übrigen unter 0,15 mm. Die Hälfte der Instrumente würde also, mit guten Spiegeln versehen, die Feineinstellung in vollem Umfange zulassen. Solche, die tags große Störungen hatten, zeigten sie auch nachts. Die Ursache der Störungen ließ sich ohne eingehendere Untersuchung nicht ganz einheitlich nachweisen. Ein Unterschied auf Grund der Herkunft (Firma) war nicht festzustellen. Dagegen zeigte sich, daß die Instrumente mit starken Störungen einen Fehler an der Zuleitungsspirale hatten, abgesehen von denen von Hartmann & Braun, die keine Spirale besitzen. Meist war sie im unteren Teile nicht richtig auseinandergezogen, sondern einige Windungen liefen durcheinander. Diese Spiralen, meist Bruchstücke der ehemaligen vollkommenen, waren im Institut eingesetzt. Bei einem Instrument gingen nach Glätten der Spirale die Tagesstörungen von fast 1 mm auf 0,1 mm zurück und die Nachtstörungen auf wenige Tausendstel Millimeter. Bei dem Instrument mit den stärksten Nachtstörungen bestand, auch aus anderen Gründen, der Verdacht, daß die Spirale Berührung mit dem Gehäuse hätte. Sie war um mehrere Millimeter exzentrisch angelötet. Nach Beseitigung des Fehlers gingen die Störungen erheblich zurück, aber nicht ganz. Dieses Galvanometer war früher einmal, wie die Nachfrage ergab, vom Tisch herab auf den Boden gefallen. Es dürfte jedenfalls auch hier für gute Ruhelage erforderlich sein, daß der Aufhängefaden die Fortsetzung einer der Hauptträgheitsachsen des Systems bildet. Insgesamt besteht der Eindruck, daß fabrikneue Instrumente eine gute Ruhelage aufweisen werden.

Zwei Störungen, die außer den durch Erschütterung bedingten noch auftraten, mögen nebenher erwähnt werden. Der Nullpunkt verschob sich dauernd, solange sich die Temperatur im Zimmer änderte, und diese Verschiebung ist für die Feineinstellung sehr hinderlich, während sie bei der gewöhnlichen Ablesung kaum bemerkt wird. Sie möge als „Temperaturgang“ bezeichnet werden und betrug, soweit sich das ohne sorgfältigere Untersuchung feststellen ließ, meist 2 bis 3 mm auf 1° C und lag im Sinne einer Verminderung der Windungszahl der Zuführungsspirale. Ihre Ursache scheint die Zuführungsspirale zu sein, denn die Hartmann & Braunschen Instrumente zeigten im Durchschnitt einen erheblich kleineren Temperaturgang als die mit Spirale, und bei einem solchen, das keinen merklichen Temperaturgang aufwies, fehlte, wie sich dann zeigte, die Spirale ganz. Drei Instrumente mit abnormem Temperaturgang, etwa 10 mm auf 1° C und entgegengesetztem Drehungssinn, zeigten Spiralenfehler, darunter die beiden oben erwähnten mit schlechter Ruhelage, und nach Beseitigung des Fehlers war auch der Temperaturgang normal geworden. Ferner traten bei der Herstellung kleiner Spannungen durch Abzweigung, zwecks Aufnahme obiger Messungsreihe, störende Thermoströme an dem letzten Abzweigungswiderstand (0,1 Ω eines gewöhnlichen Rheostaten) auf, die durch die Wärmestrahlung des Dampfheizkörpers des Zimmers hervorgerufen wurden und sich nicht durch Einbauen des Rheostaten in eine dreifache Holzkiste mit Luftzwischenräumen, wohl aber durch eine doppelte Metallhülle fast beseitigen ließen. Verwendung eines aus Kupfer hergestellten Zehntelohms brachte die Störung völlig zum Verschwinden.

Zusammenfassung.

Zur Verfeinerung der Spiegelablesung wurde der Galvanometerspiegel durch einen Fresnelschen Doppelspiegel ersetzt und die Interferenzstreifen mit Fadenmikrometer in 2 m Abstand auf 0,001 mm abgelesen. Dadurch wurde die Benutzbarkeit der Instrumente um zwei Zehnerpotenzen abwärts erweitert. Mit gewöhnlichen Spiegeln konnte durch Abblendung der Mitte ähnliches, wenn auch nicht ganz so vollkommen, erreicht werden. Von 12 untersuchten Drehspulinstrumenten zeigten 6 nachts und morgens die für Feinablesung erforderliche Ruhelage. Der Meßbereich des Fadenmikrometers umfaßte

0,8 mm, so daß der Anschluß an die gewöhnliche Ablesemethode besteht.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, April 1923.

(Eingegangen 9. April 1923)

Zur Dynamik der kugelförmigen Sternhaufen.

Von Erwin Freundlich.

Das Studium der Sternverteilung in den kugelförmigen Sternhaufen ist seit vielen Jahren der Gegenstand häufiger Untersuchungen gewesen. Insbesondere haben v. Zeipel[1]), Plummer[2]) und Strömgren[3]) den Verlauf der räumlichen Sterndichte für eine größere Zahl von Sternhaufen durch Zählungen bestimmt und Eddington[4]) und Jeans[4]) haben theoretische Betrachtungen zu den Ergebnissen dieser Zählungen angestellt. Die später einsetzenden Untersuchungen Shapleys bewegen sich in etwas anderer Richtung. Ihr Ziel ist nicht in erster Linie die Erforschung der Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der kugelförmigen Sternhaufen, sondern mehr die Einordnung dieser Gebilde in das System der Milchstraße. Es eröffnet aber die von Shapley begonnene Bestimmung der Farbenindizes der hellsten Sterne in einigen Sternhaufen zugleich auch neue Einblicke in deren Aufbau. Während dieses Material von Herrn Heiskanen und dem Verfasser in einer in der Zeitschrift für Physik (Heft 3/4, 1923) erschienenen Untersuchung benutzt worden ist, um das durchschnittliche Massenverhältnis der Sterne verschiedenen Spektraltyps ahzuleiten, sollen hier für die Sternhaufen Messier 3 und Messier 13 noch einige weitere Resultate abgeleitet werden.

Das wichtigste Ergebnis der Zählungen von v. Zeipel und Plummer ist, daß fast alle kugelförmigen Sternhaufen das gleiche Gesetz für den Abfall der Sterndichte pro Volumeinheit mit wachsendem Abstand vom Mittelpunkt mit mehr oder minder großer Genauigkeit zeigen. Dieses Gesetz entspricht aber, wie es scheint, nicht dem für eine Gaskugel im isothermen Gleichgewicht, sondern dem für eine Gaskugel im adiabatischen Gleichgewicht geltenden. Und es haben sich v. Zeipel und andere eifrig bemüht, eine theoretische Erklärung dieser eigenartigen Erscheinung zu geben. Denn vom Standpunkte der statistischen Mechanik ist nur ein der isothermen Gaskugel entsprechender Gleichgewichtszustand der Sternhaufen verständlich. Dieser Zustand muß sich herstellen, wenn die Sterne des Haufens lange genug ihrer gegenseitigen Wechselwirkung ausgesetzt waren.

Es haben aber schon v. Zeipel und Jeans darauf hingewiesen, daß für verschiedene Regionen der Sternhaufen verschiedene Gesetze den beobachteten Dichteabfall besser darstellen. Während für den größeren Teil der Haufen die Formel

$$\varrho = \frac{A}{\left(1 + \frac{a^2}{r^2}\right)^{5/2}}$$

den Verlauf des Dichteabfalls am besten wiedergibt, liefert nach Jeans für eine ganze Reihe von Sternhaufen die Formel

$$\varrho = \frac{k}{r^4},$$

in den Randpartien eine bessere Darstellung.

Bei Sternhaufen mit sehr ausgesprochener Massenanhäufung im Mittelpunkt scheint die isotherme Verteilung der Massen in den zentralen Partien besser erfüllt zu sein.

Bei allen bisherigen Untersuchungen über die Verteilung der Sterne in den kugelförmigen Sternhaufen ist aber ein wesentlicher Faktor außer acht gelassen worden, nämlich der, daß die Massen der einzelnen Sterne innerhalb der Haufen einander nicht gleich sein werden. Infolgedessen kann auch nicht erwartet werden, daß, bei einer Definition der Dichte des Sternhaufens in irgendeinem Volumelement als der Anzahl der Sterne in der Volumeinheit, für den Verlauf dieser Dichte die einfachen Gesetzmäßigkeiten gelten, die für eine Gaskugel bestehen, die nur Atome einer einzigen Gasart enthält.

Man muß durchaus damit rechnen, daß die Massenwerte für die hellsten Sterne in den Sternhaufen um Beträge schwanken, die zwischen 2 und 20 Sonnenmassen liegen können. Wenn sich ein Sternhaufen in dem Zustand einer isothermen Gaskugel befindet, so wird die Sternzahl pro Volumeinheit für verschiedene Partien des Haufens keineswegs so variieren, wie innerhalb einer Gaskugel aus Atomen einer Gasart, sondern vielmehr entsprechend einer Gaskugel, die aus einem Gemisch verschiedener Gase besteht. In einer solchen Gaskugel ordnen sich bei isothermem Gleichgewicht die verschiedenen Atomarten unabhängig voneinander so an, daß der Dichteverlauf innerhalb jeder an dem Aufbau beteiligten Gasart der gleiche ist, als wenn sie allein vorhanden wäre. Dabei konzentrieren sich die Atome größeren Atomgewichts stärker

---

1) Ann. de l'Obs. de Paris, Bd. 25.
2) M. N. Vol. 71 u. 76.
3) Publ. Obs. Kopenhagen, Nr. 16, 1914.
4) M. N. Vol. 76.

gegen den Mittelpunkt, während die leichteren Atome in den Randpartien an Zahl überwiegen. In welchem Maße dies der Fall ist, lehrt die Tabelle I[1]), welche die Anzahl der Wasserstoff-

Tabelle I.

z	$m = 2$	$m = 20$
0 km	$10 \cdot 10^{13}$	$12 \cdot 10^{13}$
20 „	$8 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$
80 „	$4 \cdot 10^{13}$	$0,3 \cdot 10^{11}$
160 „	$2 \cdot 10^{13}$	$0,5 \cdot 10^{7}$

atome ($m = 2$) und Neonatome ($m = 20$) pro ccm für äußere Regionen der als isotherm angenommenen Erdatmosphäre mit zunehmender Höhe (in km) angibt. Während beim Wasserstoff die Dichte nur auf $^1/_5$ des Ausgangswertes sinkt, fällt sie beim 10 mal so schweren Neon in der gleichen Höhe von 160 km über der Erdoberfläche auf etwa ein Zehnmilliontel des Ausgangswertes herab.

Für jede Gasart mit dem Atomgewicht m_ν wird die Dichte durch die Formel wiedergegeben:

$$\varrho_\nu = \varrho_0^{(\nu)} e^{-2hm_\nu \Phi},$$

in welcher Φ den Wert des Gravitationspotentials an der betrachteten Stelle darstellt. Für die aus mehreren Gasarten bestehende Gaskugel ist dann die Dichte, definiert einfach als die Gesamtzahl der Atome pro Volumeinheit, gegeben durch

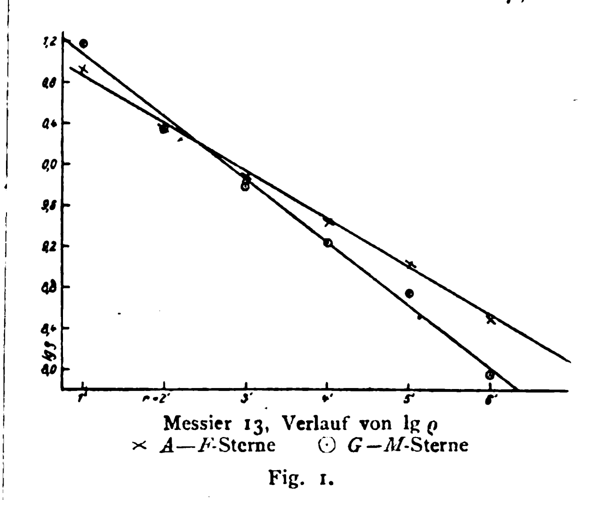
$$\varrho = \sum_1^n \varrho_\nu = \sum_1^n \varrho_0^{(\nu)} e^{-2hm_\nu \Phi},$$

und zeigt einen Verlauf, der wesentlich von dem Mischungsverhältnis der verschiedenen Gasarten und von den Unterschieden ihrer Atomgewichte abhängt.

Es wird also auch bei einem Sternhaufen, der sich im isothermen Gleichgewicht befindet, der Dichteverlauf, wie er aus den Zählungen folgt, wesentlich davon abhängen, wie die Massenwerte der Sterne innerhalb des Haufens voneinander abweichen und in welchem Zahlenverhältnis die verschieden großen Sterne zueinander stehen. Durch geeignete Wahl dieser beiden zurzeit noch unbekannten Faktoren wird man sicherlich den beobachteten Dichteverlauf in den kugelförmigen Sternhaufen unter der Voraussetzung isothermen Gleichgewichts wiedergeben können, ohne zu komplizierten und theoretisch unverständlichen Annahmen schreiten zu müssen.

Diese Auffassung wird bestätigt, wenn man, wie es bei den Sternhaufen M 3 und M 13 aus der Messung der Farbenindizes der hellsten ihres Sterns möglich geworden ist, den Spektraltyp und die absolute Helligkeit als Kriterium für die mittlere Masse der Sterne wählt.

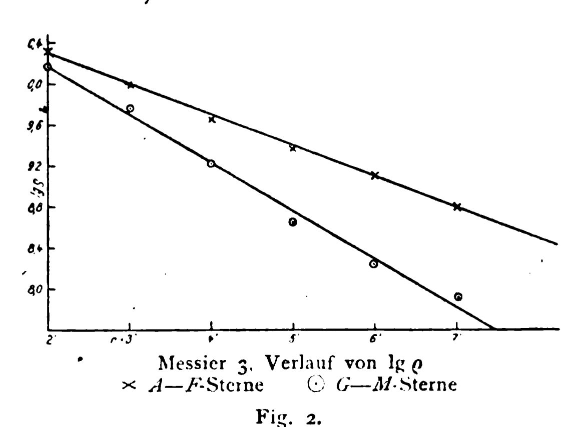
Teilt man die Sterne dieser beiden Sternhaufen in zwei Gruppen, von denen die eine alle Sterne mit dem Farbenindex $a—f$, die



Messier 13, Verlauf von $\lg \varrho$
× $A—F$-Sterne ⊙ $G—M$-Sterne

Fig. 1.

andere alle mit dem Farbenindex $g—m$ enthält, so offenbaren die Mitglieder beider Gruppen eine verschieden starke Konzentration gegen den Mittelpunkt der Haufen, wie sie in Erscheinung treten müßte, wenn die Sterne der 2. Gruppe im Mittel massiger wären als die der ersten[1]).



Messier 3, Verlauf von $\lg \varrho$
× $A—F$-Sterne ⊙ $G—M$-Sterne

Fig. 2.

Die Bestimmung von $\lg \varrho$ für jede Gruppe nach den von v. Zeipel gegebenen Formeln zur Berechnung der räumlichen Dichte in den Sternhaufen aus ihrer Projektion an die Sphäre liefert die in den Figuren 1 und 2 wiedergegebenen, mit Punkten und Kreuzen bezeichneten Werte. Wie man sieht, liegen für beide Sternhaufen die einander zugehörigen Punkte auf geraden Linien, deren Verlauf durch ein-

1) Jeans, Dyn. Theorie of Gases, S. 356.

1) Siehe Zeitschr. f. Phys. 34, 235, 1923.

fache Ausgleichungen abgeleitet wurde. Für jede Sterngruppe gilt also eine Gleichung der Gestalt:

$$\lg \varrho + \alpha \cdot r + b = 0,$$

d. h. der Dichteverlauf in jeder der Gruppen läßt sich durch eine Gleichung der Gestalt:

$$\varrho_i = \varrho_0^{(i)} e^{-2hm_i \cdot g \cdot r}$$

wiedergeben, wie sie für eine isotherme Gaskugel in dem speziellen Falle konstanter Schwerebeschleunigung g besteht. Der aus den Zählungen folgende Verlauf der Dichte für alle Sterne, welcher nach den Zählungen durch die Formel für den adiabatischen Dichteverlauf anscheinend am besten wiedergegeben wurde, folgt einfach aus der Addition der Werte für beide Gruppen:

$$\varrho = \varrho_0^{(a-f)} e^{-2hm_{(a-f)} \cdot g \cdot r} + \varrho_0^{(g-m)} e^{-2hm_{(g-m)} \cdot g \cdot r}.$$

Die Ausgleichung aus den je 6 für jede grade Linie gegebenen Punkten zeigt einen geringfügigen systematischen Gang der Restglieder, entsprechend einer schwach ausgeprägten Veränderlichkeit der Schwerebeschleunigung g, und einen merklich größeren mittleren Fehler für die Gewichtseinheit bei der 2. Gruppe der Sterne mit den Farbenindizes g—m bei beiden Sternhaufen. Da die Einteilung des Sterns nur in zwei Gruppen auch nur eine ganz grobe Unterscheidung nach ihrer durchschnittlichen Masse sein kann, so sind Abweichungen von dem einfachen isothermen Gesetz für den Dichteverlauf innerhalb der einzelnen Gruppen durchaus zu erwarten. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß eine genauere Untersuchung der Sternverteilung in M 13 anscheinend noch die Reste einer Spiralstruktur zutage gefördert hat, so daß der endgültige stationäre Zustand im Sternhaufen noch nicht erreicht sein kann. In der Gruppe der A—F-Sterne sind diese Anzeichen einer ungleichmäßigen Verteilung am geringsten angezeigt und dementsprechend liegen die Werte für $\lg \varrho$ bei dieser Sterngruppe mit sehr großer Genauigkeit auf einer geraden Linie, einem isothermen Zustande entsprechend.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Untersuchung der Sternverteilung in den Sternhaufen M 3 und M 13 lehrt, daß der in ihnen festgestellte Dichteabfall durch die Ineinanderschachtelung zweier, im isothermen Zustand befindlicher, Haufen von durchschnittlich verschiedener Masse ihrer Mitglieder dargestellt werden kann. Es ist darum zu erwarten, daß man in allen Sternhaufen, falls dieselben dem stationären Zustande genügend nahe sind, durch geeignete Annahmen über die Verschiedenheit der Massenwerte und über das Mischungsverhältnis der verschiedenen Massen den beobachteten Dichteverlauf darstellen kann, unter der Annahme des vom Standpunkt der statistischen Mechanik vorerst allein verständlichen isothermen Gleichgewichts.

Potsdam, 7. März 1923, Astrophys. Observatorium, Einstein-Stiftung.

(Eingegangen 23. April 1923.)

BESPRECHUNGEN.

K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. (Sammlung Vieweg, Heft 45.) Vierte Auflage. 8⁰. XI u. 137 S. Mit 11 Abbildungen und 14 Tabellen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1922. M. 18.— + 200 % T.

Das bekannte und anerkannt gute, kleine Buch von Fajans, das nunmehr bereits in der vierten Auflage vorliegt, ist in dieser Zeitschrift beim Erscheinen der ersten und dritten Auflage so ausführlich besprochen worden (siehe diese Zeitschr. **21**, 167, 1920 und **22**, 415, 1921), daß auf den Inhalt desselben im einzelnen nicht erneut eingegangen zu werden braucht. Allerdings hat das Buch in der vorliegenden Neuauflage die Umarbeitung und Ergänzung erfahren, die durch die Fortschritte der letzten Jahre notwendig geworden war. Der Schwerpunkt der Forschung liegt, wie der Verf. in seinem Vorwort richtig sagt, zurzeit nicht mehr bei der natürlichen Radioaktivität und den radioaktiven Isotopen, sondern bei dem Studium der künstlichen Zerlegung der Atome und der Erforschung der Isotopie der gewöhnlichen nicht radioaktiven Elemente. Diesem veränderten Standpunkt wird in der Neuauflage dadurch Rechnung getragen, daß im Kapitel VI die Versuche von Aston, sowie die Methoden zur direkten Trennung von Isotopen (Brönstedt, Hevesy u. a.) ausführlich dargelegt werden. Kapitel IX, in dem die künstliche Zerlegung der Atome behandelt wird, ist entsprechend den neuesten Ergebnissen von Rutherford und seinen Mitarbeitern erheblich erweitert. Kapitel X, das völlig neu ist, ist den Fragen nach der Zusammensetzung der Atomkerne gewidmet. Hier ist vor allem die Arbeit von L. Meitner ausführlich referiert, und im Zusammenhange mit dieser wird ein vom Verf. selbst herrührender bisher noch nicht veröffentlichter Instabilitätssatz besprochen. Man wird dies Kapitel mit besonderem Interesse lesen. Auch Kapitel XI, das die Eigenschaften der Isotopen ausführlich behandelt, ist neu. Schließlich verdient es Erwähnung, daß der Verf. in der Frage der Terminologie der Isotopen seinen

bisherigen Standpunkt zwar prinzipiell beibehält, sich aber aus Gründen der Einheitlichkeit der Darstellung auch der von der Deutschen Atomgewichtskommission angenommenen und von F. Paneth besonders vertretenen Auffassung angeschlossen hat und die Isotopen als Abarten desselben chemischen Elementes bezeichnet. Man wird diesen Entschluß des Verfassers begrüßen. Auf vereinzelte kleine Änderungen der Neuauflage einzugehen, erübrigt sich wohl, ebenso erscheint es kaum erforderlich, das Buch nochmals besonders zu empfehlen. Die Ausstattung ist, was Papier und Druck anbetrifft, gut, doch möchte man den Heften der Sammlung Vieweg gerne eine etwas sorgfältigere und dauerhaftere Heftung wünschen. W. Grotrian.

P. Groth, Elemente der chemischen und physikalischen Kristallographie. München 1921. Verlag R. Oldenbourg. V und 363 Seiten. gr. 8⁰. 4 Tafeln, 962 Textfiguren und 25 Stereoskopbilder. Preis gebunden Frs. 18.

Desselben Autors Werke „Chemische Kristallographie" und „Physikalische Kristallographie" (jetzt vergriffen) werden beide von den Mineralogen schon längst als Standard Works gewertet, das erste als unentbehrliches Nachschlagewerk, das zweite als hochgeschätztes Lehrbuch. Im vorliegenden Band finden sich die wichtigsten Teile der physikalischen Kristallographie in kondensierter Form mit dem ebenso behandelten theoretischen Teile des chemischen Werkes vereinigt, wobei die Zahl der Beispiele aus den einzelnen kristallographischen Symmetrieklassen gegenüber früher stark vermehrt worden ist. Auch die Zahl der Abbildungen von Kristallen ist erheblich größer. So entsteht ein Buch, das neben der Menge konkreter Beispiele nur die fundamentalsten Tatsachen beider größeren Werke zur Aussprache bringt. Das verleiht ihm einen eigenartigen Charakter, der wohl nur ganz spezielle Bedürfnisse befriedigen kann. Vor allem wird der Chemiker, der ohne sich viel mit mineralogischer Theorie belasten zu wollen die hauptsächlichsten kristallographischen Eigenschaften seiner Präparate studieren möchte, den Band gerne zur Hand nehmen. Sicherlich wird er auch neben den gewünschten Daten noch sehr viel Wichtiges in knapper Darstellung in ihm vorfinden. Für ein eingehenderes Studium scheint die Anlage und die Verteilung des Stoffes weniger geeignet; andererseits wird der Fortgeschrittenere, dem das Buch als Auszug des größeren chemischen Werkes gute Dienste leisten wird, die theoretischen Teile meist außer Betracht lassen.

R. Parker.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923.

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 1; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerücktere, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Praktikum: Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schrödinger), 2 *g*; Repetitorium der Physik, 1 *g*. — **Schrödinger:** Theorie des Lichtes, 4, Proseminar, 1; Atombau und periodisches System der Elemente, 2, Mathematische Ergänzungen, $1^1/_2$. — **Greinacher:** Radioaktivität, 1; Radiologisches Praktikum, 4. — **Ratnowsky:** Atombau und Spektrallinien, 2. — **Meißner:** Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Optik, 2. — **Bär:** Geschichte der Wärmelehre, 1. —

Karrer: Organische Experimentalchemie, 6; Aromatische Chemie II, 3; Chemisch-analytisches Praktikum, tägl.; Chemisches Praktikum für Vorgerücktere, tägl., für Mediziner und Veterinäre (mit Gränacher), 3 halbe Tage, für Lehramtskandidaten (mit Waser), 6. — **Henri:** Physikalische Chemie III, 3; Photochemie, 1; Enzymwirkungen und Katalyse, 2; Praktische Übungen in physikalischer Chemie, 2 halbe Tage; Praktische Übungen für Vorgerücktere, 4 halbe Tage; Spezialarbeiten, tägl.; Kolloquium in physikalischer Chemie, 2. — **Treadwell:** Quantitative Analyse, 2. — **Gränacher:** Anorganische Verbindungen höherer Ordnung, 1; Neuere Anschauungen und Ergebnisse auf dem Gebiete der organischen Chemie, 1. — **Waser:** Heterozyklische Verbindungen, 2. — **Rusicka:** Methoden der organischen Chemie, 2. —

Fueter: Analytische Geometrie der Ebene und des Raumes, mit Übungen, 5; Übungen zur mathematischen Behandlung der Naturwissenschaften II, 1; Zahlentheorie, 4, Seminar (mit Speiser), 2. — **Speiser:** Differential- und Integralrechnung II, 4, Übungen, 1; Differentialgleichungen, 4. — **Kiefer:** Elemente der darstellenden Geometrie mit Übungen, 4. — **Disteli:** Darstellende Geometrie II, mit Übungen, 4; Sphärische Trigonometrie, 2. — **Wolfer:** Geographische Ortsbestimmung, 3; Übungen im astronomischen Beobachten, 9; Grundzüge der geographischen Ortsbestimmung, 2, Übungen im Beobachten, 3; Einleitung in die Astrophysik, 2. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der tit. a. o. Professor an der Universität Wien Dr. Friedrich Kottler zum a. o. Professor der mathematischen Physik daselbst, Dr. R. W. Whytlaw zum Professor der Chemie am University College in London, C. B. Carpenter, A. W. Thomas und J. Enrique Zanetti zu a. o. Professoren der Chemie an der Universität Columbia, der Privatdozent Dr. M. Polanyi zum Vorstand der physikalisch-chemischen Abteilung und wissenschaftlichen Mitglied des Kaiser-Wilhelm Instituts für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem, der wissenschaftliche Hilfsarbeiter bei der Chemisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem Dr. Richard Kempf zum Regierungsrat.

Verliehen: Dem Privatdozenten für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Eberhard Zschimmer die Amtsbezeichnung a. o. Professor, dem Privatdozenten für organische Chemie an der Technischen Hochschule Breslau Dr. K. G. Jonas die Dienstbezeichnung a. o. Professor.

Rücktritt: Der Director of Research of the National Lamp Works of the General Electric Company Dr. Hyde tritt am 30. Juni von seinem Amte zurück, während er sein Amt als President of the International Commission on Illumination auch fernerhin beibehält.

Gestorben: Der frühere Professor der Physik an der Staatsuniversität von Jowa und für Chemie am St. Louis College of Pharmacy Gustav Dethlef Hinrichs, der Professor für Chemie der Kohle an der University of Illinois in Urbana Dr. Harry Harkness Stoek, der ord. Honorarprofessor der Astronomie an der Universität Erlangen und Leiter der Remeis-Sternwarte in Bamberg Geheimer Rat Dr. Ernst Hartwig, der Professor der Chemie an der Universität in Buenos Aires Pedro N. Arata.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. – Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 11. | 1. Juni 1923. Redaktionsschluß für No. 13 am 10. Juni 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die charakteristische Röntgenstrahlung der ersten Elemente.

Von J. Holtsmark.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde über eine Bestimmung der Wellenlängen von der K-Strahlung der Elemente Bor und Kohlenstoff berichtet. Die verwendete Methode war eine lichtelektrische, indem die lichtelektrische Wirkung der Röntgenstrahlung von einer aus den betreffenden Elementen bestehenden Antikathode in ihrer Abhängigkeit von der kinetischen Energie der auf die Antikathode treffenden Elektronen studiert wurde. Das Einsetzen der gesuchten K-Strahlung zeigt sich dann durch einen plötzlichen Anstieg dieser lichtelektrischen Wirkung bei einer bestimmten beschleunigenden Spannung, und man erhält die Frequenz der Strahlung, bzw. der zugehörigen Absorptionskante, aus der bekannten $h\nu$-Beziehung

$$eV = h\nu$$

(e = elektrisches Elementarquantum, V = beschleunigendes Potential der Elektronen, h = Plancks Konstante, ν = Frequenz der Strahlung).

Betreffend der verwendeten Apparatur sei auf die vorstehend zitierte Mitteilung verwiesen.

Von den früher gefundenen Frequenzen für B und C fügte sich der Wert für Kohlenstoff gut in die extrapolierte Kurve der K_α-Frequenzen für höhere Atomnummern ein, dagegen fiel der Wert für Bor in auffallender Weise aus dieser Kurve heraus, indem die beobachtete Anregungsspannung etwa 50 Volt niedriger als der extrapolierte Wert war. Dies Verhalten des Bors wurde durch die analogen Messungen von Hughes[1]) bestätigt; der von diesem Forscher gefundene Wert stimmt bis auf ein paar Volt mit dem aus meinen Beobachtungen folgenden überein. Theoretisch läßt sich die Sachlage auf Grund der Bohrschen Theorie für die Konstitution der Elemente deuten, wir kommen später auf diesen Punkt zurück.

Inzwischen wurden die Elemente Lithium und Beryllium untersucht, und es wurde viel Mühe daran verwandt, die K-Anregungsgrenzen dieser beiden Elemente möglichst genau zu bestimmen, um zu sehen, ob das obengenannte Verhalten des Bors nur bei diesem Elemente zu finden ist, oder wie man es erwarten müßte, falls die in Aussicht genommene Erklärung die richtige ist, auch die zwei zwischenliegenden Elemente Lithium und Beryllium eine Abweichung im selben Sinne zeigen.

Wenn ein neues Element untersucht werden soll, entsteht vor allem die Frage, was für eine Verbindung desselben als Antikathodenmaterial zu verwenden ist. Man ist in dieser Hinsicht recht gebunden, denn die betreffende Verbindung muß 1. sehr schwer oder gar nicht flüchtig sein, 2. das gewünschte Element in genügend hoher Prozentzahl enthalten, 3. genügend gutleitend sein, und 4. müssen die Anregungsgrenzen der übrigen darin enthaltenen Elemente in nicht zu großer Nähe der gesuchten Anregungsgrenzen liegen, damit Überlagerungen

1) J. Holtsmark, diese Zeitschr. **23**, 252, 1922.

1) A. Hughes, Phil. Mag. **43**, 145, 1922.

nicht stören. Für die Verwendung der reinen Elemente, die an sich wahrscheinlich nicht unmöglich, wenn auch wegen der Wasserstoff- und Stickstoff-Absorptionsfähigkeit der beiden Metalle mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden wäre, war die Apparatur nicht geeignet. Es wurde daher Li_2O bzw. BeF_2 verwendet. Beide Stoffe sind genügend schwer-flüchtig, auch enthalten sie Li bzw. Be in genügender Menge und sind hinreichend leitend. Der vierten Bedingung entspricht jedoch das LiO_2 nicht besonders gut, weil die L-Strahlung des O nach Kurth[1]) bei 50 Volt liegt, während aus dieser Untersuchung die Li-K-Strahlung sich nur um ein paar Volt davon verschieden ergibt. Aus verschiedenen Gründen glaube ich aber annehmen zu dürfen, daß die gefundene Anregungsgrenze wirklich dem Li gehört. Erstens müßte man erwarten, daß die O-Strahlung schon deshalb schwächer werden wird, weil das Li_2O doppelt soviel Li-Atome wie Sauerstoffatome enthält, und zweitens zeigten Kontrollversuche mit einer oxydierten Ni-Anode keine O-Strahlung bei 50 Volt, so daß sie wahrscheinlich viel schwächer als die Li-Strahlung ist. Endlich ist auch der gefundene Wert deutlich von dem Kurthschen O-Wert verschieden.

Eine weitere Quelle zu Fehlern ist die Verdampfung bzw. Zerstäubung aus dem Glühdraht, welche die Anode mit einem Beschlag von unbekannter Zusammensetzung überzieht. Dies kann nur durch sehr vorsichtiges Ausglühen des Drahtes vermieden werden, am besten verfährt man so, daß man den Glühdraht zuerst entgast, dann die Apparatur öffnet und die Anode einsetzt, und erst nach völliger Entgasung sämtlicher übrigen Metallteile den Glühdraht langsam zum Glühen bringt. Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregeln hat eine Überziehung der Anode in kürzester Zeit zur Folge. Das Li_2O ist insofern recht vorteilhaft, als es bei Rotglut schmilzt und dadurch die Oberfläche der Antikathode mit frischem Material versieht. Bei der Messung darf man natürlich keine so hohe Antikathodentemperatur verwenden, weil sonst störende Verdampfung eintritt.

Das Beryllium wurde in der Form von BeF_2 verwendet. Sehr reines Berylliumkarbonat, das mir Herr Professor H. Goldschmidt freundlichst zur Verfügung stellte[2]), wurde auf die Platinantikathode aufgebracht, mit HF angefeuchtet und geglüht. Durch wiederholte Behandlung entstand eine kristallinische Schicht von einem Berylliumfluorid, das vielleicht noch etwas BeO enthielt. Vor dem Einsetzen in den Apparat wurde die so behandelte Antikathode stark geglüht. Es wurde auch versucht, sowohl BeO als reines Beryllium anzuwenden. Dies scheiterte jedoch an dem Umstand, daß das BeO nicht hinreichend leitet, so daß nur geringe Stromstärken verwendet werden konnten, und außerdem keine scharfe Knicke erhalten wurden. Das Be-Metall stand als Pulver zur Verfügung, alle Versuche, dies in zuverlässig leitender Verbindung mit der Antikathode zu bringen, waren aber vergeblich. Die Messungen wurden daher mit dem BeF_2 gemacht.

Die Genauigkeit der Messungen ist bei so geringen Spannungen (50—100 Volt), wie sie hier in Frage kommen, naturgemäß geringer wie beim Arbeiten mit höheren Anregungspotentialen. Besonders beim Lithium ist große Vorsicht geboten. Es wurde daher eine größere Zahl von Beobachtungsreihen gemacht, und das Mittel daraus genommen. Nach einem versehentlichen Durchbrennen des Glühdrahts wurde die Antikathode herausgenommen, neu mit LiO_2 beschickt, und weitere Messungen gemacht. Der Knick in den Kurven wurde auch nach dieser Erneuerung bei derselben Spannung beobachtet. In der Fig. 1 sind die Kurven für Lithium wiedergegeben. Als Abszisse ist die beschleunigende Spannung der erregenden Elektronen, und als Ordinate das Verhältnis der beobachteten lichtelektrischen Wirkung der Röntgenstrahlen zur Intensität der erregenden Kathodenstrahlen verwendet.

Außerordentlich bemerkenswert ist in diesen Kurven der streng lineare Verlauf auf beiden Seiten des Knickpunktes. Dies Verhalten, das bei allen Kurven[1]) auftritt, deutet offenbar auf eine Gesetzmäßigkeit hin und dürfte für eine Theorie der Emission durch Elektronenstoß sehr wichtig sein. Es besteht ein vorläufig ungeklärter Gegensatz zwischen dieser Linearität bei den niedrigen Frequenzen und analogen Versuchen von Webster[2]) und Clark für Rh-K_α und K_β, Pt-L_α, sowie Versuchen von B. A. Wooten[3]) für Mo- und Pd-, K_α und K_β, wo der Anstieg stärker als der lineare gefunden wurde. Vgl. auch die Theorie von S. Rosseland[4]). Dasselbe Verhalten finden auch Kurth und Hughes, und zwar nicht nur bei den K-Strahlungen, sondern ganz allgemein in diesem Frequenzbereich.

In der Figur ist die mit I bezeichnete Kurve

1) E. H. Kurth, Phys. Rev. **18**, 461, 1921.

2) Ich spreche Herrn Professor Goldschmidt hierfür meinen verbindlichsten Dank aus.

1) Bei Beryllium scheinen Abweichungen vorhanden zu sein. Vgl. weiter unten.

2) Webster u. Clark, Proc. Nat. Acad. Sc. **3**, 181, 1917.

3) B. A. Wooten, Phys. Rev. **18**, 71, 1919.

4) S. Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923.

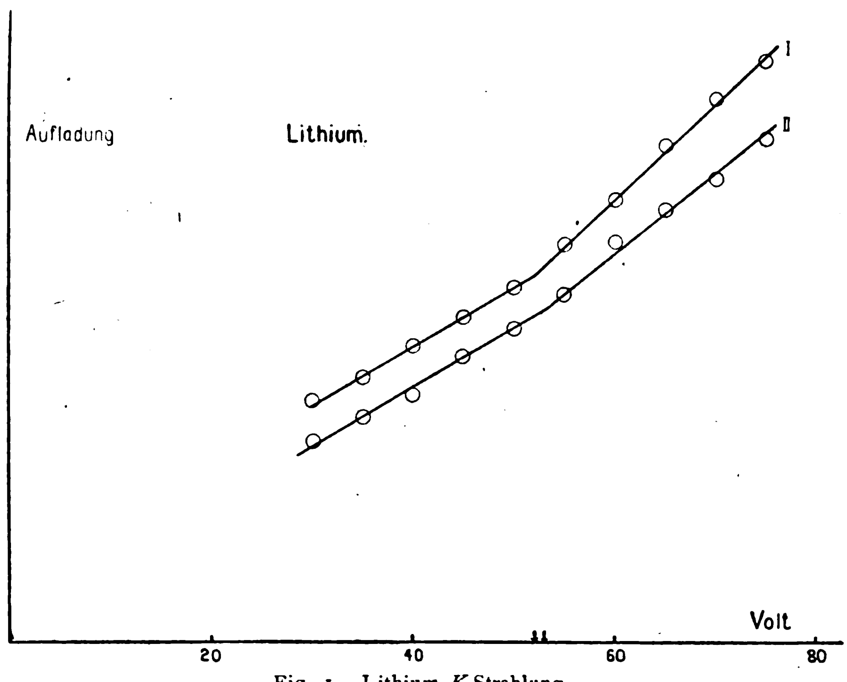


Fig. 1. Lithium-K-Strahlung.

das Mittel aus 8 verschiedenen Kurven mit der ersten Antikathode, während die Kurve II das Mittel aus 3 Kurven ist, die mit einer frischen Antikathode aufgenommen wurden. Sämtliche Kurven zeigten einen Knick, aber die genaue Lage schwankt etwas. Auf den besten Kurven, d. h. diejenigen, die einen besonders glatten Verlauf haben, liegt der Knick sehr nahe bei dem Wert, der aus der gemittelten Kurve folgt. Der Knick liegt auf der Kurve II etwa 1 Volt höher als auf der Kurve I. Dies wird zum Teil dadurch erklärt, daß die anzubringende Korrektion wegen der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen und dem Spannungsabfall im Glühdraht im Falle II etwa 0,5 Volt kleiner war.

Die genauen korrigierten Werte für die Knickpunkte sind:

Li_2O Kurve I **52,6 Volt,**
Kurve II 53,1 Volt,

ich halte jedoch den ersteren Wert für den zuverlässigeren[1]).

Die Versuche mit BeF_2 sind nicht so genau wie die Lithiumversuche. Nach Aufnahme von einigen Kurven, die allerdings sehr gut ausfielen, zerbrach der Quarzapparat, so daß die Versuche vorläufig verschoben werden mußten. Ich gebe jedoch der Vollständigkeit halber die erhaltenen Resultate wieder, und hoffe demnächst genauere Zahlen mitteilen zu können. Sämtliche Kurven zeigen einen sehr starken Anstieg der lichtelektrischen Wirkung bei etwa 90—100 Volt, der sonst so genaue lineare Verlauf der Kurven auf beiden Seiten des Anstiegs ist aber hier nicht vorhanden. Was der Grund dafür ist, müssen spätere Versuche entscheiden. Als vorläufige Zahl für die K-Anregungsspannung des Berylliums folgt aus den erhaltenen Kurven

BeF_2 **95 Volt,**

die auf ± 5 Volt richtig sein dürfte.

Daß dieses Anregungspotential dem Beryllium und nicht dem Fluor gehört, folgt mit Wahrscheinlichkeit daraus, daß der Zahlenwert sehr gut mit den Werten für Li und B korrespondiert, während die extrapolierten Anregungspotentiale (K- und L-) des Fluors weit davon entfernt liegen.

In der Tabelle I und in der Fig. 2 sind die bis jetzt genau gemessenen K-Anregungspotentiale der ersten Elemente zusammengestellt und die Beobachter daneben angegeben. Als Abszisse ist die Atomnummer, z, und als Ordinate die Quadratwurzel aus dem Anregungspotential, V, verwendet. Für Kohlenstoff habe ich sowohl den Wert von Hughes (215 Volt) als den davon wesentlich verschiedenen Wert der anderen Beobachter (289 Volt) eingesetzt. Die schwarzen Punkte sind aus Versuchen mit Gasen gewonnen, sie liegen meist niedriger als die entsprechenden aus Versuchen mit festen Körpern und scheinen überhaupt damit nicht ohne weiteres vergleichbar zu sein. Zum Vergleich ist auch noch der röntgenspektroskopische Wert von

1) Diese Resultate wurden auf dem Physikertag in Uppsala, August 1922, mitgeteilt.

Tabelle I.

K-Anregungsgrenzen der leichten Elemente.

Atomnummer	Element	Benutzte Verbindung	Mutmaßliche Anahl der zweiquantigen Elektronen in der Verbindung	K-Grenze Volt	Beobachter
1	H	—	—	10,1	Lyman, Millikan[1]), spektroskopisch
2	He	He	0	20,5 21,3	Franck u. Knipping[2]), Lyman u. Fricke[3])
3	Li	Li_2O	0	52,6	Diese Untersuchung
4	Be	BeF_2	0	95	„ „
5	B	B	0	148	Hughes[4])
„	B	B oxyd.?	0	145—150	Holtsmark[5])
6	C	C amorhp	8	286	Richardson u. Bazzoni[6])
„	„	„ „	8	289	Kurth[7])
„	„	„ Graphit	0?	215	Hughes[4])
„	„	„ amorph	8	288	Holtsmark[5])
„	C	CO, CCl_4 } C_2H_2, CO_2 }	?	234,3 } 271,9 }	Foote u. Mohler[8])
7	N	N_2	?	311 } 350—353 } 374 }	„ „
8	O	O_2	?	478	„ „
	O	CuO	8	523	Kurth[7])
9	F	(F-Ion)	8	(649)	Berechnet durch Extrapolation aus C und O von Kurths Zahlen.
10	Ne	—	—	—	
11	Na	Na_2SO_4	8	1039	Hjalmar, spektroskopisch[9])

1) R. Millikan, Astrophys. Journ. **52**, 47 u. 286, 1920.
2) J. Franck u P. Knipping, diese Zeitschr. **20**, 481, 1919; Zeitschr. f. Phys. **1**, 320, 1920.
3) Th. Lyman u. H. Fricke, Phil. Mag. **41**, 814, 1921.
4) A. H. Hughes, Phil. Mag. **43**, 145, 1922.
5) J. Holtsmark, diese Zeitschr. **23**, 252, 1922.
6) O. W. Richardson u. C. B. Bazzoni, Phil. Mag. **42**, 1015, 1921.
7) E. H. Kurth, Phys. Rev. **18**, 461, 1921.
8) P. Foote u. F. L. Mohler, Scient. Pap. Bur. Stand. **17**, 471, 1922.
9) E. Hjalmar, Zeitschr. f. Phys. **1**, 439, 1920.

Hjalmar von Na mitgenommen. Die ausgezogene Gerade von Na bis He ist die bekannte Kosselsche Extrapolation der K_α-Linien.

Man sieht, daß der höhere C-Wert sich derselben sehr genau anpaßt. Dagegen liegt der von Kurth gemessene O-Wert merklich unterhalb der Kosselschen Extrapolation. In Wirklichkeit liegen beide Punkte, C und O, auf einer Geraden durch den Nullpunkt, die in der Figur strichpunktiert ist. Aus der Figur ersieht man sofort, wie schon vermutet wurde[1]), daß die Elemente $z = 2$ bis 5 sich anders verhalten wie die folgenden. Man gewinnt aber auch den Eindruck, daß der Hughessche Wert für Kohlenstoff einer Linie derselben Art wie die Linien der niederen Elemente angehört, daß es somit zwei K-Grenzen des Kohlenstoffs gibt. Ferner ist in der Kurve auffallend, daß die gerade Linie durch die Punkte $z = 2$ bis $z = 5$, fast genau durch den Nullpunkt geht, wie es die gestrichelte Fortsetzung in der Figur zeigt. Es wurde in der früheren Mitteilung darauf hingewiesen, daß dies auf eine weitgehende Ähnlichkeit der Konfiguration der einquantigen Bahnen und der K-Sprünge bei diesen Elementen deutet. In der Tat hat man insofern mit ähnlichen Gebilden zu tun, als das Lithium im Li_2O sowie das Beryllium im BeF_2 keine zweiquantige Elektronen mehr besitzt, weil diese (nach der wohl jetzt allgemein angenommenen Auffassung) an die O- bzw. F-Atome hinübergetreten sind. Das Heliumatom, das einfach positiv geladene Lithiumatom, das zweifach positive Berylliumatom und das dreifach positive Boratom sind also bis auf die Kernladung ähnlich, weshalb man ein Verhalten wie das soeben beschriebene wohl verstehen kann. Nicht so zwangläufig ist diese Erklärung im Fall des Bors, wenn man nicht annehmen will, daß das Bor oberflächlich oxydiert war, was allerdings bei der bekannten äußerst leichten Oxydierbarkeit des Bors sehr wahrscheinlich ist. Man könnte versucht sein, auch für Kohlenstoff dieselbe Erklärung anzuwenden, es wäre dann der Hughessche Wert dem 4fach positiv geladenen Kohlenstoff zuzuschreiben, vielleicht von einer dünnen, aus einer Verbindung bestehenden Oberflächenschicht herrührend. Der

1) Vgl. J. Holtsmark, l. c. S. 255.

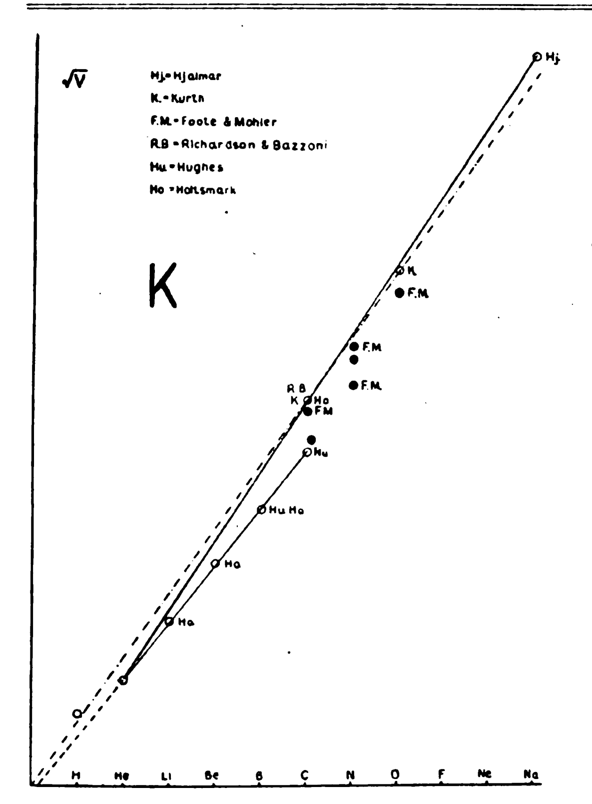


Fig. 2. K-Grenzen der Elemente von Wasserstoff bis Natrium.

Wert von O (von Kurth zu 523 Volt gemessen) ist unbedingt dem zweifach negativ geladenen O (in CuO) zuzuschreiben. Folgerichtig müßten wir dann auch den höheren Kohlenstoffwert (289 Volt) dem 4 fach negativ geladenen C-Atom zuschreiben. Die Diskontinuität in der Kurve zwischen C und B käme beim Übergang von 4 fach negativ geladenen C zum 3 fach positiv geladenen B, wovon das erstere 2 + 8 Elektronen, das letztere nur 2 Elektronen enthält.

Es ist von vornherein sehr wahrscheinlich, daß z. B. dampfförmiges, metallisches Lithium, und das positiv geladene Lithium im Lithiumoxyd verschiedene Werte der K-Grenze geben müssen. Ein ähnliches Verhalten ist von Lindh[1]) bei gewissen Chlor- und Schwefelverbindungen im gewöhnlichen Röntgengebiet beobachtet worden, indem die Wellenlänge der K-Absorptionsgrenze etwas verschieden bei verschiedener Wertigkeit des Elements in der Verbindung gefunden wurde. Die Differenzen waren jedoch kleiner als hier (4,5—11 Volt), das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Schale der Valenzelektronen bei S und Cl die dreiquantige ist und daher einen größeren Abstand von der K-Schale besitzt.

1) A. E. Lindh, Fysisk Tidsskrift 20, 132, 1922.

Nach der Theorie von Bohr[1]) über die Konstitution der Atome bestehen die Elemente von He bis Ne aus einer inneren einquantigen Schale und aus einer zweiquantigen Schale, die maximal vier 2_1-Bahnen (in der Bohrschen Bezeichnungsweise) und vier 2_2-Bahnen enthält. Bei der Erregung eines Elements zur Emission der K_α-Linie muß ein Elektron der inneren 1_1-Schale auf eine höherquantige Bahn gebracht werden. Wenn die zweiquantigen Bahnen nicht schon vollbesetzt sind, kann das einquantige Elektron auf eine zweiquantige Bahn springen, wir haben in diesem Fall ein Zusammenfallen der K-Anregungsgrenze mit der K_α-Linie. Dies ist der Fall bei den Elementen He bis B und eventuell beim 4 fach positiven C. Wenn aber die zweiquantige Schale schon vollbesetzt ist, was bei Ne der Fall ist, und auch beim 2 fach negativen O und anscheinend auch bei den C-Atomen in der amorphen Kohle, so ist eine Erregung in dieser Weise nicht mehr möglich. Vielmehr muß das Elektron auf ein noch höheres Niveau gebracht werden. Dazu ist ein bedeutend höherer Energiebetrag nötig, und außerdem entsteht der prinzipielle Unterschied, daß K-Anregungsgrenze und K_α-Emission sich voneinander unterscheiden müssen. Die gemessenen Anregungspotentiale von $z = 3—5$ sind nahe dreiviertel derjenigen, die sich aus der strichpunktierten Extrapolation der höheren Elemente ergeben würden. Wenn wir rein qualitativ die Energien der zwei- und mehrquantigen Bahnen als wasserstoffähnlich ansehen, so würde dies darauf hindeuten, daß von $z = 2—5$ der Sprung aus der einquantigen in eine zweiquantige Bahn möglich ist, daß aber von $z = 6$ ab der Sprung von der einquantigen Schale in eine bedeutend höherquantige Bahn oder ins Unendliche bevorzugt wird. Dazu kommt noch der Einfluß der 8 fach besetzten zweiquantigen Schale, der zurzeit nicht quantitativ verfolgt werden kann. Nur beim Kohlenstoff sind beide Fälle beobachtet, wir haben dies auf zwei verschiedene Ionisierungszustände des Kohlenstoffs zurückgeführt.

Vorläufig möchte ich nur auf diese interessanten Gesetzmäßigkeiten hinweisen, ich hoffe durch weitere Versuche, die jetzt im Gang sind, die Abhängigkeit der Anregungsgrenze von dem Ionisierungszustand weiter verfolgen zu können. Besonders interessant wäre es auch zu sehen, ob der Fluorpunkt an z. B. BeF_2 gemessen sich ähnlich wie der Sauerstoffpunkt verhält und etwa auf der strichpunktierten Kurve liege, was wir nach Obigem erwarten dürfen. In diesem Falle hätten wir eine merkwürdige Diskontinuität

1) N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. 9, 1ff., 1922.

in der Kurve zwischen F und Na. Man kann vielleicht auch hoffen, in dieser Weise eine Entscheidung über den Ionisationszustand der Metallatome im reinen Metallgitter treffen zu können.

Es wurden auch Versuche mit einer Antikathode aus Nickel gemacht und mehrere deutliche Knicke in den erhaltenen Kurven gefunden, sicher konnten bis jetzt nur zwei starke Emissionen bei 118 und 245 Volt festgestellt werden.

Kristiania, 14. April 1923, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 25. April 1923.)

Zur allgemeinen Relativitätstheorie.

Von H. Weyl.

1. Nach dem Einsteinschen Äquivalenzprinzip folgt aus dem Dopplereffekt, daß Licht, wenn es von einem Orte minderen Gravitationspotentials zu uns gelangt, in langsamerem Rhythmus schwingt als dasjenige, welches am Ort des Beobachters durch den gleichen atomaren Vorgang erzeugt wird; die Spektrallinien erscheinen nach dem roten Ende verschoben. Doppler- und Einstein-Effekt sind untrennbar miteinander verbunden. Das einfache Prinzip, nach welchem er sich in einem beliebigen Gravitationsfeld und bei beliebiger Bewegung der Lichtquelle und des Beobachters berechnen läßt, wurde von mir in der 5. Auflage des Buches „Raum, Zeit, Materie" (Julius Springer 1923), Anhang III, wie folgt formuliert. Auf der Weltlinie L der punktförmig gedachten Lichtquelle Q bedeute s, auf der Weltlinie Λ des Beobachters σ die Eigenzeit. Die von den verschiedenen Punkten s von L ausgehenden in die Zukunft geöffneten Nullkegel K_s sind die (dreidimensionalen) Flächen konstanter Phase für das ausgestrahlte Licht. K_s wird die Linie Λ in einem bestimmten Punkte $\sigma = \sigma(s)$ schneiden. Aus dem Rhythmus des Phasenwechsels auf L erhält man den vom Beobachter wahrgenommenen Phasenwechsel, indem man darauf achtet, wie Λ die sukzessiven Phasenflächen durchschneidet. Ist der von der Lichtquelle ausgelöste Vorgang am Ort der Quelle ein rein periodischer, und zwar von unendlich kleiner Periode, so ist auch der Phasenwechsel, der über den Beobachter hinstreicht, periodisch; aber die Periode ist im Verhältnis $\varrho = \frac{d\sigma}{ds}$ vergrößert (wenn sie auf L sowohl wie auf Λ mittels der zugehörigen Eigenzeit s bzw. σ gemessen wird); ϱ ist die Ableitung der eben eingeführten Funktion $\sigma(s)$. Führt der Beobachter eine Lichtquelle Q_0 von der gleichen physikalischen Beschaffenheit wie die beobachtete mit sich, so wird die in σ gemessene Frequenz von Q_0 gleich der in s gemessenen Frequenz von Q sein. Es geht daraus hervor, daß die Wellenlänge $\lambda + \Delta\lambda$ des Lichtes, welches der Beobachter von Q empfängt, zu der Wellenlänge λ der mitgeführten Quelle Q_0 in dem Verhältnis ϱ steht:

$$\boxed{\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \varrho - 1.} \tag{1}$$

2. Drei Vorstellungen über Zusammenhang und metrische Struktur der Welt im Großen betrachtete ich a. a. O. nebeneinander, sie als elementare, Einsteinsche und de Sittersche Kosmologie unterscheidend. Von ihnen scheint mir die letzte bei weitem die befriedigendste; nach ihr erhält man für zwei Sterne A, B, welche derselben von Ursprung her zusammenhängenden Wirkungswelt angehören, eine gegenseitige Verschiebung der Spektrallinien: das Spektrum, welches ein Beobachter auf B von dem Stern A gewinnt, zeigt die Linien nach dem roten Ende verschoben, und zwar gemäß der Formel

$$\boxed{\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \operatorname{tg}\frac{r}{a}}, \tag{2}$$

in welcher a den konstanten Krümmungsradius der Welt, r die Entfernung des Sternes A vom Beobachter B bedeutet. Ich möchte hier die kleine Rechnung durchführen; an dem Ergebnis ist namentlich bemerkenswert, daß die Verschiebung mit wachsendem r ansteigt wie die erste Potenz von r/a.

In einem fünfdimensionalen „euklidischen" Raum mit der metrischen Fundamentalform $ds^2 = -\Omega(dx)$, $\Omega(x) = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 - x_5^2$ wird durch die Gleichung

$$\Omega(x) = a^2$$

ein vierdimensionales Hyperboloïd definiert, dessen metrisches Feld homogen und vom Trägheitsindex 3 ist. Dieses mit dem zwiefachen Saum der unendlich fernen Vergangenheit und der unendlich fernen Zukunft behaftete Hyperboloïd gibt nach der de Sitterschen Kosmologie ein metrisch treues Abbild der Welt. Die geodätischen Linien werden ausgeschnitten von den (zweidimensionalen) Ebenen, die durch den Nullpunkt des fünfdimensionalen Raumes hindurchlaufen. Der in die Zukunft geöffnete, vom Weltpunkt P ausgehende Nullkegel überstreicht, wenn P eine solche geodätische Linie $\mathfrak{g}$ mit zeitartiger Richtung durchläuft, den Wirkungs-

bereich von $\mathfrak{g}$. Daß die beiden Sterne A und B einem gemeinsamen System angehören, von Ursprung her miteinander kausal verbunden sind, bedeutet, daß ihre Weltlinien den gleichen Wirkungsbereich Σ haben[1]). Die Weltlinien aller Sterne des Systems Σ werden ausgeschnitten von Ebenen, welche durch eine gemeinsame Achse hindurchgehen, eine Mantellinie des Asymptotenkegels. Zwei Ebenen dieses Büschels gehören einer gemeinsamen dreidimensionalen linearen Mannigfaltigkeit an, und wir können daher bei der Untersuchung des Wechselverhältnisses der beiden Sterne A und B zwei Weltdimensionen streichen.

Bei etwas anderer Wahl und Bezeichnung der Koordinaten haben wir es dann zu tun mit dem Hyperboloïd

$$x_1 x_2 + x_3^2 = 1,$$

im Raum mit der metrischen Fundamentalform

$$-ds^2 = dx_1 dx_2 + dx_3^2.$$

Die x_2-Achse ist Asymptote und sei zugleich die „Achse" des Systems Σ. Die Weltlinie des „Beobachters" B auf dem Hyperboloïd werde ausgeschnitten durch die Ebene $x_3 = 0$, die Weltlinie des Sternes A durch die Ebene $x_3 = \alpha x_1$. Es enthält keine Einschränkung, die Konstante α als positiv vorauszusetzen. Zur Unterscheidung werden die laufenden Koordinaten von A mit $x_1 x_2 x_3$, von B mit $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ bezeichnet. Setzt man für B

$$\xi_3 = 0;\ \xi_1 = e^{\sigma},\ \xi_2 = e^{-\sigma},$$

so ist offenbar σ die zugehörige Eigenzeit; wachsendem σ entspreche der Fortschreitungssinn Vergangenheit → Zukunft. Für den Stern erhält man aus $x_3 = \alpha x_1$ und der Gleichung des Hyperboloïds die Beziehung

$$x_1 (x_2 + \alpha x_3) = 1$$

und zugleich ist auf seiner Weltlinie

$$-ds^2 = dx_1 (dx_2 + \alpha dx_3).$$

In den Gleichungen

$$x_1 = e^s,\ x_2 + \alpha x_3 = e^{-s}\ (x_3 = \alpha \cdot e^s)$$

ist also s die Eigenzeit des Sternes. Sind ξ_1, ξ_2 irgend zwei Zahlen, deren Produkt $= 1$ ist, so stellt das Gleichungspaar

$$\begin{cases} \xi_1 x_2 = 1 + x_3 \\ \xi_2 x_1 = 1 - x_3 \end{cases} \text{ und ebenso } \begin{cases} \xi_1 x_2 = 1 - x_3 \\ \xi_2 x_1 = 1 + x_3 \end{cases}$$

je eine geradlinige Erzeugende des Hyperboloïds dar. Beide Gerade laufen offenbar durch den Punkt $(\xi_1, \xi_2, 0)$; sie bilden den von diesem Weltort des Beobachters ausgehenden Nullkegel. Um den Schnittpunkt der in die Vergangenheit geöffneten Hälfte des Nullkegels mit der Weltlinie des Sternes A zu bestimmen, müssen wir (wegen $\alpha > 0$, $x_3 > 0$), wie man sofort erkennt, das erste Gleichungspaar wählen. Der Beobachtungsmoment $\sigma = \sigma(s)$ eines vom Stern im Augenblick s abgeschickten Lichtsignals bestimmt sich also aus der Gleichung

$$e^{s-\sigma} = 1 - \alpha e^s \text{ oder } e^{\sigma - s} = 1 + \alpha e^{\sigma}.$$

(Die zweite Gleichung entsteht aus der ersten durch Multiplikation mit $e^{\sigma - s}$.) Differentiation liefert

$$\alpha e^{\sigma} d\sigma = e^{\sigma - s}(d\sigma - ds) = (1 + \alpha e^{\sigma})(d\sigma - ds)$$

oder

$$\varrho = \frac{d\sigma}{ds} = 1 + \alpha e^{\sigma}. \tag{3}$$

Derjenige Teil des Systems Σ, welchen der Beobachter B überhaupt im Laufe seiner unendlichen Geschichte zu Gesicht bekommt, ist ein keilförmiger Ausschnitt der ganzen Welt, der sich so auf statische Koordinaten beziehen läßt, daß der Beobachter selber als ruhender Mittelpunkt seiner Welt erscheint. Die im statischen Raum des Beobachters gemessene Entfernung des Sternes im Augenblick σ findet man, indem man durch den Punkt $\sigma = (\xi_1 \xi_2 0)$ der Weltlinie A des Beobachters die zu A orthogonale Ebene hindurchlegt

$$x_1 d\xi_2 + x_2 d\xi_1 = 0 \tag{4}$$

und auf dem Schnittkreis den Abstand r bestimmt. Die Gleichung (4) lautet

$$-x_1 e^{-\sigma} + x_2 e^{\sigma} = 0 \text{ oder } x_1 \xi_2 - x_2 \xi_1 = 0.$$

Infolgedessen ist

$$x_1 = \xi_1 \cos r,\quad x_2 = \xi_2 \cos r,\quad x_3 = \sin r \tag{5}$$

die Parameterdarstellung des Schnittkreises, und wegen $-ds^2 = dr^2$ ist der Parameter r die „natürliche" Entfernung seiner Punkte vom Beobachtungspunkt. Der Kreis schneidet die Weltlinie des Sternes dort, wo $x_3 = \alpha x_1$ ist; d. h. $\sin r = \alpha \xi_1 \cos r$,

$$\operatorname{tg} r = \alpha e^{\sigma}. \tag{6}$$

Die Verbindung dieser Formel mit (3) liefert das behauptete Resultat

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \varrho - 1 = \operatorname{tg} r. \tag{7}$$

Es wird nützlich sein, die Größe der Verschiebung zu vergleichen mit der Radialgeschwindigkeit des Sternes $\frac{dr}{d\sigma}$. Alle Sterne unseres

1) Bei de Sitter sowohl (Monthly Notices of the Roy. Astronom. Soc., Nov. 1917) wie bei Eddington (Math. Theory of Relativity, Cambridge 1923, S. 161 ff.) fehlt noch diese Annahme über den „Ruhzustand" der Sterne — die einzig mögliche übrigens, welche sich mit der Homogenität von Raum und Zeit verträgt. Ohne eine solche Annahme läßt sich aber natürlich nichts über die Rotverschiebung ausmachen.

Systems Σ fliehen nämlich von einem beliebig herausgegriffenen Beobachtungsstern aus in radialer Richtung davon; der Materie wohnt eine universelle Fliehtendenz inne, welche in dem „kosmologischen Glied" des Einsteinschen Gravitationsgesetzes ihren Ausdruck findet (und welche in der Einsteinschen Kosmologie kompensiert wird durch die gravitierende Wirkung der den Raum homogen erfüllenden Weltmasse). Aus (6) ergibt sich

$$\frac{1}{\cos^2 r}\frac{dr}{d\sigma} = \alpha e^{\sigma} \text{ und damit } \frac{dr}{d\sigma} = \sin r \cos r.$$

Die Verschiebung (7) ist also im Verhältnis $1 : \cos^2 r$ größer, als es der Radialgeschwindigkeit entspricht.

Was die Beziehung unseres Resultates zur Erfahrung angeht, zu den von den Astronomen gefundenen starken Rotverschiebungen der Spektrallinien der Spiralnebel, verweise ich auf die von Eddington in seinem neuen, oben zitierten Buch auf S. 162 gegebene Tabelle; man vergleiche ferner die in meinem Buche a. a. O. gemachten Bemerkungen über die Größenordnung des Weltradius, die sich aus der kosmologischen Deutung jener Rotverschiebung in unserm Sinne und den hypothetischen Parallaxebestimmungen an Spiralnebeln ergeben würde.

(Eingegangen 17. April 1923.)

Magnetisches Material für Hochfrequenzfelder.

Von Richard Gans.

Es liegt nahe, als magnetisches Material für Hochfrequenzfelder in Paraffin eingebettetes Eisenpulver zu benutzen, um auf diese Weise die schädlichen Wirbelströme zu vermeiden. Über das Verhalten von Eisenpulver mit oder ohne Paraffin liegen auch schon verschiedene experimentelle Arbeiten vor, so z. B. von Braun[1]) und Zenneck[2]). Es ergab sich eine Permeabilität des Gemisches, die bei 10^6 Wechseln in der Sekunde annähernd gleich der für stationäre Felder gültigen ist, nämlich zwischen 2 und 3, jedoch zeigten die Braunschen Messungen ausgesprochen einen Energieverlust, dessen Existenz natürlich die Anwendbarkeit des Materials stark herabsetzen würde. Da die Braunschen Versuche aber nur einen orientierenden Charakter tragen und mit großen Energien ausgeführt sind, so daß weder Hysteresis noch Funken zwischen den Eisenteilchen ausgeschlossen sind, schien es angebracht, die Frage von neuem zu behandeln und durch Aufnahme von Resonanzkurven sowohl die Permeabilität als auch die Dämpfung eines Spulenkernes aus Eisenpulver-Paraffin-Gemischen zu messen. Das hat Herr Loyarte[1]) am hiesigen Institut getan. Es ergaben sich nach seinen Messungen Permeabilitäten zwischen 2,5 und 3, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Braun und Zenneck, jedoch Verluste, die wesentlich kleiner waren als bei ihnen, und zwar zu klein, um bei seiner Versuchsanordnung (Schwingungskreis mit Stoßerregung) befriedigende quantitative Resultate zu liefern. Man müßte die Messungen mit Röhrengeneratoren wiederholen.

Außerdem ist es erwünscht, theoretische Anhaltspunkte für das magnetische Verhalten des in Paraffin eingebetteten Eisenpulvers zu gewinnen und anzugeben, durch was für physikalische Konstanten man ein solches Material charakterisieren kann, sowie zu berechnen, welche Wirkung eine Spule mit einem Kern aus dem in Frage kommenden Material hat. Diesem Problem ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Um rechnerisch einen Überblick über die magnetischen Eigenschaften des Eisenpulvers zu bekommen, läßt sich eine Theorie entwickeln, die wir makro-molekular nennen können. Wir müssen dabei einige vereinfachende Annahmen machen, die praktisch nur unvollkommen den Tatsachen entsprechen; jedoch werden wir nachträglich angeben können, welche Ergebnisse auch ohne diese Voraussetzungen bestehen bleiben werden.

Wir wollen annehmen, daß die Eisenteilchen kugelförmig, und zwar alle vom selben Radius a sind, daß sie nach den Gesetzen des Zufalls verteilt sind, und daß a klein gegen den mittleren Abstand der Teilchen ist. Die letzte Voraussetzung ist die bedenklichste, da man bestrebt sein wird, möglichst viel Eisenpulver ins Paraffin einzubetten, um eine hohe Permeabilität zu erreichen.

Wir betrachten zuerst eine einzelne Kugel im äußeren Felde K. Das Feld im Innern derselben berechnet sich aus der Gleichung

$$H_i = K - \frac{4\pi}{3} M = K - \frac{4\pi}{3} \varkappa H_i, \qquad (1)$$

unter M und $\varkappa$ die Magnetisierung bzw. die Suszeptibilität verstanden.

Aus (1) folgt

$$H_i = \frac{K}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa}; \quad M = \varkappa H_i = \frac{\varkappa K}{1 + \frac{4\pi}{3}} \cdot \qquad (2)$$

1) F. Braun, Ann. d. Phys. (4) 10, 326, 1903.
2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. (4) 12, 869, 1903.

1) Ramón G. Loyarte, Contribución al estudio de las ciencias. Universidad de La Plata 3, 193. 1922.

Das magnetische Moment f des Teilchens vom Volumen V ist also

$$f = MV = \frac{\varkappa V}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa} K = gK, \qquad (3)$$

wenn g eine Abkürzung bedeutet für

$$g = \frac{\varkappa V}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa}. \qquad (4)$$

Schließlich ist die magnetische Induktion mit Benutzung von (2), (3) und (4)

$$\left.\begin{aligned} B = H_i + 4\pi M = \frac{3\mu}{\mu + 2} K = \\ = \frac{3\mu}{\mu + 2}\frac{f}{g} = \frac{\mu}{\varkappa V} f, \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

wenn $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$ die Permeabilität bezeichnet.

Ist diese Induktion zeitlich veränderlich, so entstehen in der Kugel Induktionsströme, die sich nach der Maxwellschen Gleichung (in elektromagn. Einh.)

$$\int E_s ds = \int \frac{\partial B_n}{\partial t} d\sigma \qquad (6)$$

berechnen.

Führen wir ein räumliches Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ ein, dessen Achse mit dem Magnetfelde zusammenfällt, so existiert aus Symmetriegründen nur die Komponente E_φ, und mit Berücksichtigung von (5) wird aus (6)

$$E_\varphi = -\frac{\mu}{2\varkappa V} r \sin\vartheta \cdot \frac{df}{dt}; \qquad (7)$$

es folgt also für die in der Zeiteinheit entwickelte Joulesche Wärme

$$Q = \lambda \int E^2 dS = \alpha \left(\frac{df}{dt}\right)^2, \qquad (8)$$

wo λ die elektrische Leitfähigkeit,

$$\alpha = \frac{\lambda \mu^2 a^2}{10\varkappa^2 V} \qquad (9)$$

bedeutet[1]).

Nennen wir die magnetische Energie des Teilchens U, so folgt aus (3)

$$U = \frac{1}{2g} f^2, \qquad (10)$$

und da die in der Zeiteinheit von der erregenden Kraft K geleistete Arbeit $A = K\frac{df}{dt}$ ist, so ergibt das Energieprinzip

$$\frac{dU}{dt} + Q = A. \qquad (11)$$

1) Hier ist die Voraussetzung gemacht, daß der Skineffekt wegen der Kleinheit der Kugel vernachlässigt werden kann. Mathematisch ausgedrückt muß $4\pi^2\lambda\mu n a^2$ klein gegen 1 sein (siehe R. Gans, Archiv f. Elektrotechnik **9**, 413, 1921).

Durch Einführung der Werte (8) und (10) folgt die Differentialgleichung für f

$$\frac{f}{g} + \alpha\frac{df}{dt} = K. \qquad (12)$$

Berücksichtigen wir nun, daß in dem Gemisch sehr viele Kugeln enthalten sind, und zwar N in der Volumeinheit, und nennen wir H die magnetische Feldstärke in der Mischung, so gilt die aus der Molekulartheorie bekannte Beziehung

$$K = H + \frac{4\pi}{3} N f. \qquad (13)$$

Führen wir diese in die rechte Seite von (12) ein, so ergibt sich

$$f\left(1 - \frac{4\pi}{3} N g\right) + \alpha g \frac{df}{dt} = gH$$

oder mit Benutzung von (4)

$$f\left(1 - \frac{\mu - 1}{\mu + 2}\varphi\right) + g\alpha\frac{df}{dt} = gH. \qquad (14)$$

Hier bedeutet

$$\varphi = NV \qquad (15)$$

das Eisenvolumen, das in 1 cm³ der Mischung enthalten ist.

Hat das Feld H die Schwingungszahl n, so daß wir $H = Ce^{2\pi i n t}$ setzen können, so ist

$$f = \frac{gH}{1 - \frac{\mu - 1}{\mu + 2}\varphi + g\alpha 2\pi n i} \qquad (16)$$

das der erzwungenen Schwingung entsprechende Integral von (14).

Da f komplex ist, können wir $4\pi N f$ immer in die Form bringen

$$4\pi N f = \left(\mu' - 1 + \frac{4\pi\varrho'}{2\pi n i}\right) H, \qquad (17)$$

so daß die Maxwellsche Gleichung

$$-\operatorname{rot} E = \frac{\partial H}{\partial t} + 4\pi N \frac{df}{dt} \qquad (18)$$

übergeht in

$$-\operatorname{rot} E = \mu' \frac{\partial H}{\partial t} + 4\pi\varrho' H. \qquad (19)$$

Wir müssen also der Mischung eine Permeabilität μ' und eine magnetische Leitfähigkeit ϱ' zuschreiben[1]).

Die Werte dieser beiden Konstanten ergeben sich durch Einsetzen von (16) in (17) mit Berücksichtigung von (4) und (15). Es folgt

1) Der Begriff der magnetischen Leitfähigkeit ist von W. Arkadiew, diese Zeitschr. **14**, 928 1913 gelegentlich des Studiums der Permeabilität ferromagnetischer Materialien für schnelle Schwingungen eingeführt und auch von uns (R. Gans und R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. (4) **64**, 209, 1921) bei Behandlung desselben Problems benutzt worden.

$$\mu' - 1 - \frac{2\varrho'}{n} i = \frac{3p}{1 - p + qi}, \tag{20}$$

wo p und q Abkürzungen sind für

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{\mu - 1}{\mu + 2}\varphi;\ q = 2\pi n \alpha g = \\ &= \frac{12\pi^2}{5} \frac{\mu^2}{(\mu - 1)(\mu + 2)} n\lambda a^2. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Trennt man in (20) den reellen vom imaginären Teil, so erhält man

$$\mu' - 1 = \frac{3p(1-p)}{(1-p)^2 + q^2};\quad \frac{2\varrho'}{n} = \frac{3pq}{(1-p)^2 + q^2}. \tag{22}$$

Diese Formeln vereinfachen sich sehr, wenn wir bedenken, daß die Permeabilität μ des Eisens stets groß gegen 1 ist. Dann wird nämlich aus (21)

$$p = \varphi;\ q = \frac{12\pi^2}{5} n\lambda a^2, \tag{23}$$

d. h. weder μ' noch ϱ' hängen von der magnetischen Qualität des Eisenpulvers ab.

Um die Größenordnung von q zu bestimmen, nehmen wir

$$n = 3 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{sec}};\ a = 0{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{cm};$$
$$\lambda = 10^{-4}\ \text{elm. Einh.}$$

an. Daraus folgt

$$q = 1{,}8 \cdot 10^{-4},$$

d. h. q^2 ist neben 1 zu vernachlässigen, und die Formeln (22) nehmen die noch einfachere Form an

$$\mu' - 1 = \frac{3\varphi}{1 - \varphi};\ \varrho' = \frac{18\pi^2}{5} \lambda a^2 n^2 \frac{\varphi}{(1-\varphi)^2}. \tag{24}$$

Die Permeabilität hängt also nur von der Raumerfüllung $\varphi = NV$ der Eisenteilchen ab; die magnetische Leitfähigkeit ist der elektrischen Leitfähigkeit, dem Quadrat des Teilchendurchmessers sowie dem Quadrat der Schwingungszahl proportional.

Die Formeln (24) gelten nur, wenn φ klein gegen 1 ist, doch wird die Abhängigkeit der magnetischen Leitfähigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit des Eisens, der Größe der Partikeln sowie der Frequenz eine weitergehende Gültigkeit beanspruchen können.

Um die Bedeutung der Größen μ' und ϱ' besser zu übersehen, multiplizieren wir (19) mit $\frac{H}{4\pi}$ und integrieren über den Raum S. Dann wird die rechte Seite

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{8\pi}\int \mu' H^2 dS\right) + \int \varrho' H^2 dS. \tag{25}$$

Der erste Term ist die auf die Zeiteinheit berechnete Zunahme der magnetischen Energie, der zweite der pro Sekunde statthabende Energieverlust durch Wirbelströme.

Wenden wir (19) in der Form

$$-\int E_s ds = \int \mu' \frac{\partial H_\nu}{\partial t} d\sigma + \int 4\pi\varrho' H_\nu d\sigma \tag{26}$$

auf eine lange Spule an, die einen Eisenpulver-Paraffin-Kern enthält, so folgt für die Potentialdifferenz zwischen den Enden der Spule, da

$$H = 4\pi z J \tag{27}$$

ist (J Stromstärke, z Windungszahl je cm), durch Substitution von (27) in (26)

$$4\pi\mu' z^2 ls \frac{dJ}{dt} + 16\pi^2\varrho' z^2 ls J = L\frac{dJ}{dt} + R'J \tag{28}$$

(l Länge, s Querschnitt der Spule), d. h. die Spule hat eine Selbstinduktion L und ist einem Widerstand R' äquivalent, wo

$$L = 4\pi\mu' z^2 ls;\ R' = 16\pi^2\varrho' z^2 ls. \tag{29}$$

Der Ohmsche Widerstand ist bei dieser Rechnung vernachlässigt.

Schließlich sei noch die Dielektrizitätskonstante ε' der Mischung angegeben. Ist ε die Dielektrizitätskonstante des Paraffins, ε_0 die der Metallteilchen, so besteht die Beziehung[1])

$$\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}(1 - \varphi) + \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\varphi.$$

Da man aber die Dielektrizitätskonstante von Leitern rechnerisch als unendlich groß ansehen kann ($\varepsilon_0 = \infty$), ergibt sich

$$\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} + \frac{3}{\varepsilon + 2}\varphi. \tag{30}$$

Zusammenfassend können wir sagen, daß ein Kern aus Eisenpulver entsprechend seiner Permeabilität μ' die Selbstinduktion vergrößert und infolge der Wirbelströme im Pulver den Spulenwiderstand R um eine Größe R' vergrößert, die einer charakteristischen Größe des Eisen-Paraffin-Gemisches, der sogenannten magnetischen Leitfähigkeit ϱ', proportional ist (Formel (29)). Diese Leitfähigkeit ist cet. par. dem Quadrat der Schwingungszahl und der ersten Potenz der elektrischen Leitfähigkeit des Eisens proportional (Formel (24)).

Nach Messungen von Loyarte (l. c.) hat die Permeabilität μ' Werte zwischen 2,5 und 3, die magnetische Leitfähigkeit, dividiert durch das Quadrat der Schwingungszahl, ist der Größenordnung nach $\frac{\varrho'}{n^2} = 2 \cdot 10^{-17} \frac{\text{Ohm sec}^2}{\text{cm}}$.

1) Siehe z. B. H. A. Lorentz, The theory of electrons, S. 147. Leipzig 1909.

Soweit werden die Ergebnisse von den besonderen Annahmen, die der Rechnung zugrunde gelegt sind, unabhängig sein.

Weniger sicher sind die folgenden Resultate, weil sie sich auf Hypothesen gründen, die in der Praxis nicht erfüllt sind (Kugelform der Teilchen und großer gegenseitiger Abstand): Die Permeabilität des Gemisches ist unabhängig von der magnetischen Güte des Eisenpulvers, seine magnetische Leitfähigkeit ist dem Quadrat des Teilchendurchmessers proportional.

La Plata, 17. Februar 1923, Insituto de Fisica.

(Eingegangen 17. März 1923.)

Zwei Demonstrationsapparate für Vorlesungsversuche über die Wirkung von Staubteilchen, Ionen und Elektronen als Kondensationskerne.

Von C. Lakeman und R. Sissingh.

Für Demonstrationszwecke zur Erklärung der Wirkung von Kondensationskernen bei der Expansion von mit Wasserdampf gesättigter Luft benutzen wir seit mehreren Jahren den Apparat, welcher in Fig. 1 zur Linken abgebildet ist. Als Expansionskammer dient die Glaskugel, welche einen Durchmesser von ungefähr 10 cm hat und angeschmolzen ist an einen Wassermanometer. Die Weite der U-förmigen Röhre ist ungefähr 3 cm. Mittels eines mit dem seitlichen Glasrohr auf der rechten Seite verbundenen Fahrradventils und Fahrradpumpe wird die Luft komprimiert. Zwei Merkzeichen am linken Schenkel des Manometers bestimmen die Höhe, zu welcher das Manometer bei atmosphärischem Druck mit Wasser gefüllt wird und die Größe der Kompression. Bekanntlich soll das Verhältnis des Endvolumens zum Anfangsvolumen der expandierten Luft zwischen 1,25 und 1,37 liegen, damit die Kondensation nur an den Kernen erfolgt. Die Lage der Merkzeichen wird durch einige Vorversuche bestimmt. Die Expansion findet statt bei der Öffnung des sehr weiten Hahns, welcher mit dem rechten Schenkel des Manometers verbunden ist. Die seitlichen Glasröhren über und unter der Glaskugel ermöglichen die Füllung der Expansionskammer mit Luft, welche durch ein Wattefilter von Staubkernen befreit ist und zur Einführung von Ionen und Elektronen. Die ersteren erhält man unter anderem, indem die eingesaugte Luft z. B. durch eine Waschflasche mit verdünnter Salzsäure geleitet wird. Gasionen und Elektronen werden der Kugel zugeführt durch

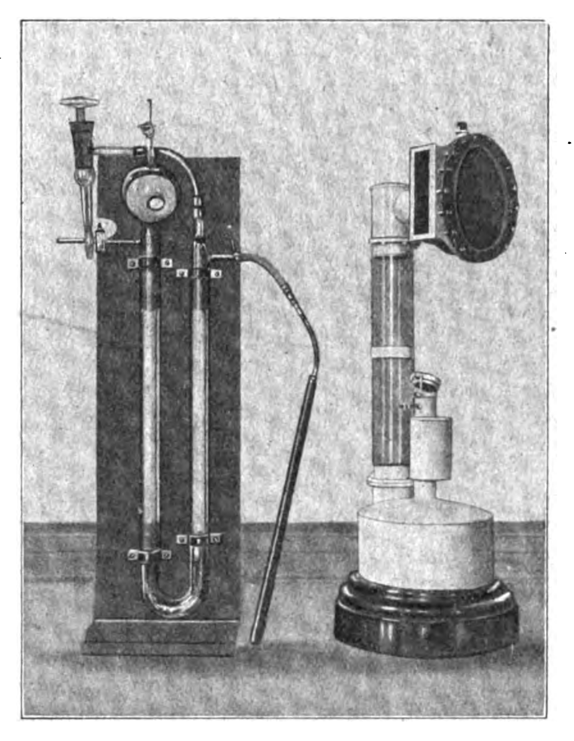


Fig. 1.

Verbindung des seitlichen Glasrohres mit einer Kammer, welche einen radioaktiven Körper enthält. Staubkerne erhält man z. B. mittels eines brennenden Papierstückes oder einer Zigarre vor dem seitlichen Glasrohr gehalten beim Einströmen der Luft in die Kugel. Auch kann man zu diesem Zwecke einen kleinen Induktionsapparat verbinden mit zwei in der Kugel eingeschmolzenen Platindrähten, deren Enden eine Funkenstrecke bilden. Zur Beleuchtung der Kugel führt man ein konvergierendes Strahlenbüschel in diese hinein. Die Achse des Strahlenbüschels liegt in der Ebene der beiden Manometerschenkel. Die Kondensationserscheinungen können in einer Distanz von 12 m und mehr in allen Richtungen, die nicht mit der des Beleuchtungskegels zusammenfällt, beobachtet werden.

Der Wilsonsche Apparat[1]) zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Strahlen leistet Vorzügliches, wenn es gilt, diese Bahnen durch eine photographische Momentaufnahme gleichsam zu fixieren. Shimizu hat später den Apparat so umgeändert, daß 50 bis 200 Expansionen in einer Minute aufeinander folgen können. Der Apparat eignet sich aber nicht zu Vorlesungsversuchen, da nur eine kleine An-

1) Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 277, 1912. Eine vereinfachte Anordnung beschreibt Mache, diese Zeitschr. **15**, 288, 1914.

zahl von Beobachtern in der Nähe das Phänomen sehen können. Wir haben den Apparat so umgeändert, daß er jetzt auch in großen Hörsälen bei Vorlesungsversuchen sehr geeignet ist. Dieser umgeänderte Apparat ist in Fig. 1 zur Rechten abgebildet und in Fig. 2 im Durchschnitt dargestellt. Die Expansionskammer *K* steht vertikal und wird mit einer Glasplatte von 15 cm Durchmesser verschlossen. Der konische Teil *B* verbindet die Kammer mit der sehr weiten Glasröhre *C* mit einem Durchmesser von ungefähr 6 cm. Die geschwärzten Kupferdrahtnetze *f* hindern die Entstehung der Luftwirbel bei der Expansion. Die Öffnung *d* dient zur Einführung des radioaktiven Präparats in der Expansionskammer. *S* ist ein sehr dünner Schirm von Glimmer oder Aluminium, welcher durch Drehung um die Achse *e* unter den radioaktiven Körper gebracht wird und die Bahnen der α-Teilchen stark verkürzt. Die Luft wird komprimiert mittels einer Autopumpe, die man dem Ventil *v* anschließt. Die Pumpe treibt das Wasser aus dem Behälter *W* in die Röhre *C*. Durch Zurückziehung des Sperrhakens öffnet sich die Verschlußplatte *k* und expandiert die Luft. Die Bleche im erweiterten Teil *L* hindern das Aufspritzen des Wassers. Ein Zelluloidring um die Röhre *C* gibt die Höhe an, bis zu welcher das Wasser aufgepumpt werden soll. Diese Höhe wird durch Vorversuche bestimmt. Die Beleuchtung der Kammer geschieht durch das seitliche Fenster und mit einem schmalen Lichtbüschel, der den ganzen Vertikaldurchschnitt der Kammer ausfüllt. Eine Spannungsdifferenz von 200 Volt zwischen der leitend gemachten Innenseite der Glasplatte und dem hinteren Teil der Expansionskammer beseitigt alle Ionen außer den unmittelbar bei der Expansion entstandenen. Die Klemmen zum Anliegen dieses entionisierenden Feldes sind nicht angegeben. Die Innenfläche der Verschlußplatte ist nach Wilson leitend gemacht durch eine Überziehung mit einer Mischung von 12 g Gelatine und 2 g Kupfersulfat in 100 cm³ destilliertem Wasser. Ein Kautschukring isoliert die Glasplatte vom Gehäuse. Die Höhe des Apparates beträgt 60 cm.

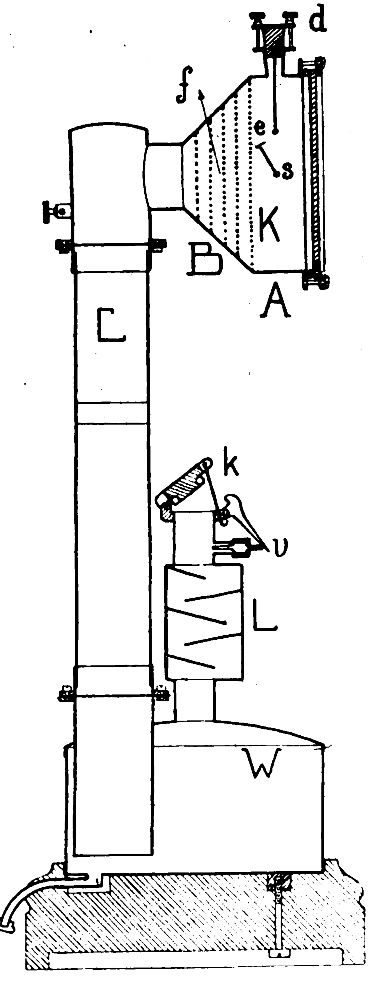


Fig. 2.

Der Apparat, welcher vom Institutsmechaniker angefertigt ist, wurde zum erstenmal Ende Oktober 1922 in Amsterdam bei experimentalphysikalischen Vorträgen benutzt und nachher auf der niederländischen Naturforscher-Versammlung in Maastricht im April dieses Jahres in der physikalischen Sektion, unter dem Vorsitz von Prof. P. Debye, vorgeführt.

Amsterdam, Physikalisches Laboratorium der Universität.

(Eingegangen 7. Mai 1923.)

Über die Zahl der Zusammenstöße von mehreren Molekülen.

Von J. K. Syrkin.

Während man den Zusammenstoß zweier Moleküle als einen solchen Zustand betrachtet, bei dem die Entfernung zwischen ihren Schwerpunkten gleich einer bestimmten Entfernung *s* von der Größenordnung des Moleküldurchmessers ist, genügt diese Definition für den Zusammenstoß mehrerer Moleküle, z. B. 3, 4, 5 usw. nicht.

Wir nehmen an, daß der Zusammenstoß von *n*-Molekülen dann stattfindet, wenn diese *n*-Moleküle sich in einem gewissen Volumen σ befinden (Stoßvolumen). Dieses Stoßvolumen ist sehr klein und vergleichbar mit den Moleküldimensionen. Unser Ziel ist, zu berechnen,

wie oft in der Zeiteinheit dieser gleichzeitige Aufenthalt von n-Molekülen in dem Stoßvolumen verwirklicht wird. Es sei eine Einheit des Volumens gegeben, in welcher sich verschiedene Gase befinden, z. B. N_1-Molekül des Gases erster Gattung A_1, N_2-Molekül des Gases zweiter Gattung A_2 usw. Denken wir uns aus unserem Volumen ein Stoßvolumen σ ausgeschnitten. Wenn in dem ganzen Volumen 1 Molekül des Gases A_1 enthalten ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül sich in dem Volum σ befindet, gleich σ (d. h. gleich dem Stoßvolumen dividiert durch das ganze Volumen 1). Wenn im ganzen Volumen n_1-Moleküle der Gattung A_1 enthalten wären, so wäre die Wahrscheinlichkeit, daß sie sich alle im Stoßvolum σ befinden, gleich σ^{n_1}. Wir haben aber N_1-Molekül der Gattung A_1, und jede von den möglichen Kombinationen kann sich mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in unserem Volumen σ befinden; so bekommen wir für die Wahrscheinlichkeit W_1, daß n_1-Moleküle A_1 sich in in unserer Stoßsphäre befinden

$$W_1 = \sigma^{n_1} C_{N_1}^{n_1}, \tag{1}$$

wo $C_{N_1}^{n_1}$ die Zahl der Kombinationen von N_1 zu n_1 bedeutet.

Es ist leicht zu sehen, daß die Formel von Smoluchowski[1])

$$W_1 = \frac{N_1!\,\sigma^{n_1}(1-\sigma)^{N_1-n_1}}{n_1!\,(N_1-n_1)!},$$

in welcher die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit in Betracht gezogen ist, in unsere Formel übergeht, falls σ gegen 1 sehr klein ist.

Da n_1 sehr klein gegen N_1 ist, so können wir schreiben

$$W_1 = \frac{N_1^{n_1}\sigma^{n_1}}{n_1!}. \tag{2}$$

Ebenso finden wir für die Wahrscheinlichkeit, daß in unserer Stoßsphäre n_2-Molekül der Gattung A_2 sich befinden

$$W_2 = \frac{N_2^{n_2}\sigma^{n_2}}{n_2!}. \tag{3}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in unserer Stoßsphäre n_1-Molekül A_1 und n_2-Molekül A_2 usw. sich befinden, ist gleich

$$W = W_1 W_2 = \frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2} \sigma^n \cdots}{n_1!\,n_2!\cdots}. \tag{4}$$

wenn $n_1 + n_2 + \cdots = n$.

Multiplizieren wir (4) mit der Zahl der Stoßsphären in unserer Gasvolumeinheit, d. h. mit σ^{-1}, so bekommen wir die Zahl der Sphären, in denen im gegebenen Moment die Koexistenz der n-Moleküle, d. h. ihr Zusammenstoß, verwirklicht ist

$$Z = \frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2} \sigma^{n-1}}{n_1!\,n_2!}. \tag{5}$$

Daß heißt, wenn wir eine Momentaufnahme unseres Gases machen könnten, so würden wir Z-Stoßsphären vorfinden.

Die Zahl Z ist sehr groß und wir können annehmen, daß sie sich mit der Zeit nicht ändert.

Jetzt ziehen wir in Betracht, daß die Moleküle sich frei im ganzen Volumen bewegen und daß ihre Geschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Satz verteilt und alle Bewegungsrichtungen gleich wahrscheinlich sind. Wenn sich die Koexistenz der n-Moleküle in einer Stoßsphäre verwirklicht, so muß nach einiger Zeit diese Koexistenz wieder zerstört werden, weil die Moleküle sich frei bewegen und auseinander fliegen werden. Wir müssen also folgende Aufgabe lösen: Wie groß ist die mittlere Dauer der Koexistenz der für den Zusammenstoß nötigen n-Moleküle in unserer Stoßsphäre σ? Wir nennen diese Zeit die Konfigurationsdauer.

Die Aufgabe ist folgende: Jedes Molekül kann sich in einem beliebigen Punkt unserer Sphäre befinden (wir denken die Moleküle als Punkte) und eine beliebige Geschwindigkeit besitzen. Diese Konfiguration wird zerstört, sobald nur ein Molekül aus den Grenzen unserer Sphäre heraustritt. Falls das Molekül bis zum Verlassen der Sphäre die Strecke l zurücklegen muß (wir nehmen an, daß die Moleküle sich geradlinig bewegen) und falls es sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, so ist die Zeit t, in der das Molekül aus der Sphäre herausfliegen wird, gleich

$$t = \frac{l}{v}.$$

Wir müssen also den mittleren Wert von t, daß heißt die mittlere Konfigurationsdauer bestimmen. Wir fragen uns zuerst: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß unser Molekül, um aus der Sphäre herauszufliegen, die Strecke von l bis $l + dl$ durchlaufen muß. Die Bedingungen sind folgende: Das Molekül kann sich in einem beliebigen Punkt der Sphäre σ befinden und alle Bewegungsrichtungen haben die gleiche Wahrscheinlichkeit. Wir können auf die Moleküle in der Sphäre σ den Satz der großen Zahlen anwenden, denn obwohl jede Sphäre klein ist und wenige Moleküle enthält, können wir gleichzeitig eine sehr große Anzahl solcher Sphären betrachten und mittlere Werte bilden.

Nehmen wir in unserer Sphäre ein Volumenelement $d\sigma$. In Polarkoordinaten ist es gleich

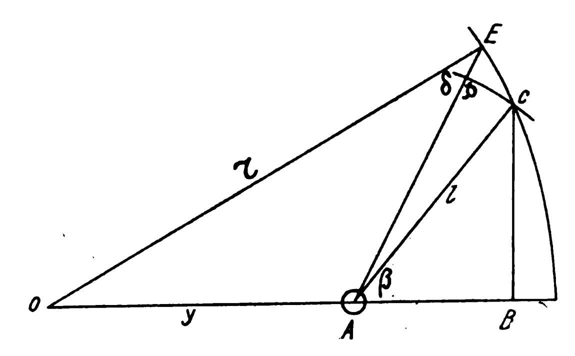
$$d\sigma = y^2 \sin\alpha\, d\alpha\, dy\, d\varphi,$$

1) Boltzmann, Festschr. 626; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908.

wo y der Radiusvektor ist. Das Zentrum des Volumenelements sei A. Um die Wahrscheinlichkeit w_1 zu finden, daß der Abstand eines in $d\sigma$ liegenden Moleküls bis zur Oberfläche der Sphäre zwischen l und $l+dl$ liegt, beschreiben wir um A eine Kugel mit dem Radius l und tragen darauf AE gleich $l+dl$ ab. Es ist klar, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein in A liegendes Molekül die Strecke zwischen l und $l+dl$ durchläuft, durch die Wahrscheinlichkeit der Bewegung nach der Richtung des Winkels $d\beta$ (CAE) bestimmt wird. Sie wird gleich dem Verhältnis des Körperwinkels, der sich bildet, wenn wir die Fläche CD um AB drehen, zum ganzen Körperwinkel, oder gleich dem Verhältnis der Fläche des Ringes, der sich beim Drehen vom CD bildet, zu der ganzen Fläche der Sphäre $= 4\pi l^2$.

Die Fläche des Ringes ist gleich

$$2\pi l \sin\beta \cdot CD = 2\pi l \sin\beta \operatorname{cotg}\delta\, dl.$$



Wir haben also

$$w_1 = \frac{\sin\beta \operatorname{cotg}\delta\, dl}{2l},$$

oder

$$w_1 = \frac{\sin\beta \cos\delta\, dl}{\sin\delta \quad 2l} = \frac{r}{y}\cdot\frac{dl}{2l}\cos\delta.$$

$\cos\delta$ bestimmen wir aus dem Dreieck OAE

$$y^2 = r^2 + l^2 - 2rl\cos\delta.$$

Wir bekommen

$$w_1 = \frac{(r^2+l^2-y^2)\,dl}{4yl^2}.$$

Sind in der Sphäre σ n-Moleküle enthalten, so ist die Zahl der Moleküle in ds gleich

$$dn = \frac{3ny^2 \sin\alpha\, d\alpha\, dy\, d\varphi}{4\pi r^3},$$

wenn r der Radius der Sphäre σ ist.

Die Zahl der Moleküle in $d\sigma$, die die Strecke zwischen l und $l+dl$ zurücklegen, ist gleich $w_1 dn = dn_1$, also

$$dn_1 = \frac{3ny(r^2+l^2-y^2)\sin\alpha\, d\alpha\, dy\, d\varphi\, dl}{16\pi l^2 r^3}. \quad (6)$$

Wir integrieren (6) über das ganze Volumen σ und bekommen die Zahl der Moleküle, deren Laufweg zwischen l und $l+dl$ ist. Dabei sind zwei Fälle möglich, 1. $l<r$ und 2. $l>r$. In erstem Falle müssen wir nach y von $r-l$ bis r integrieren, im zweiten von $l-r$ bis r. So bekommen wir für die ganze Zahl der Moleküle im ganzen Volumen, die die Strecke von l bis $l+dl$ durchlaufen haben

$$dN = \int_{r-l}^{r}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{3ny(r^2+l^2-y^2)\sin\alpha\, dy\, d\alpha\, d\varphi\, dl}{16\pi l^2 r^3}, \quad (6a)$$

$$dN = \frac{3n\left(r^2 - \frac{l^2}{4}\right)dl}{4r^3}. \quad (7)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül die Strecke zwischen l und $l+dl$ durchläuft, ist

$$w_2 = \frac{3}{4r^3}\left(r^2 - \frac{l^2}{4}\right)dl. \quad (8)$$

Es ist leicht zu sehen, daß auch für den zweiten Fall $(l>r)$ durch Integration von (6a) von $l-r$ bis r dieselbe Zahl erhalten wird.

Weiter ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Geschwindigkeit der Moleküle zwischen v und $v+dv$ liegt, nach Maxwells Formel gleich w_3

$$w_3 = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi\alpha^3}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv,$$

wo α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül, um aus der Sphäre herauszufliegen, die Strecke zwischen l und $l+dl$ durchläuft und daß seine Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$ liegt, ist

$$w_4 = w_2 w_3,$$

$$w_4 = \frac{3v^2}{r^3\sqrt{\pi\alpha^3}}\cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\left(r^2 - \frac{l^2}{4}\right)dv\, dl. \quad (9)$$

w_4 gibt die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül die Sphäre in der Zeit $t = \frac{l}{v}$ verläßt; das heißt die Konfigurationsdauer für dieses Molekül ist gleich t. Multiplizieren wir (9) mit der gesamten Zahl der Moleküle in der Sphäre, so bekommen wir die Zahl der Moleküle, die die Konfigurationsdauer t haben. Ferner multiplizieren wir mit $t = \frac{l}{v}$ und bekommen die Summe der Konfigurationsdauer. Integrieren wir über die Strecke von 0 bis $2r$ (weil die maximale Strecke dem Durchmesser $2r$ gleich ist) und über die Geschwindigkeiten von 0 bis ∞, so bekommen wir die Summe der Konfigurationsdauern für alle Moleküle. Teilen wir die erhaltene Zahl durch die ganze Zahl der Moleküle, so bekommen

wir die mittlere Konfigurationsdauer t_m. Also wird

$$t_m = \int_0^\infty \int_0^{2r} \frac{3v}{r^3 \sqrt{\pi \alpha^3}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \left(r^2 - \frac{l^2}{4}\right) l\, dv\, dl,$$

$$t_m = \frac{3r}{2\sqrt{\pi}\,\alpha}. \tag{10}$$

In Gleichung (5) fanden wir, daß in einem beliebigen Moment Z-Sphären existieren, in welchen der Zusammenstoß verwirklicht ist. Die Sphären zerstören sich und bilden sich von neuem auf Grund der chaotischen Molekularbewegungen. Die Zahl Z ist aber groß und ändert sich nicht mit der Zeit. Man kann also sagen, daß jede Stoßsphäre die Zeit t existiert, nach welcher eine andere sich an ihrer Stelle bildet.

Die Zahl der Konfigurationen in der Zeiteinheit ist gleich

$$\frac{1}{t} = \frac{2\sqrt{\pi}\,\alpha}{3r}.$$

Statt α führen wir die mittlere quadratische Geschwindigkeit c ein, die gleich

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{3/2}\,\alpha$$

ist. Wir bekommen

$$\frac{1}{t} = \frac{2\sqrt{\pi}\sqrt{\overline{c^2}}}{3r\sqrt{3/2}}.$$

Wenn in unserer Sphäre nicht gleichartige Moleküle, sondern n_1-Moleküle der Gattung A_1 mit quadratischer Geschwindigkeit c_1; n_2-Moleküle der Gattung A_2 mit quadratischer Geschwindigkeit c_2 usw. sich befinden, so müssen wir die mittlere quadratische Geschwindigkeit nehmen.

Wir bekommen

$$\frac{1}{t} = \frac{2\sqrt{\pi}}{3r\sqrt{3/2}} \sqrt{\frac{n_1 C_1^2 + n_2 C_2^2 \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots}}.$$

Die kinetische Theorie gibt

$$c^2 = \frac{3RT}{M}.$$

Also bekommen wir

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{r}\sqrt{0{,}(8)\pi RT} \cdot \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2} + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots}}. \tag{11}$$

Multiplizieren wir (5) mit (11), so finden wir die Zahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit

$$V = \frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2} \sigma^{n-1}}{n_1!\, n_2! \cdot r} \sqrt{0{,}(8)\pi RT} \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2}}{n_1 + n_2}}. \tag{12}$$

Das ist in allgemeiner Form der Ausdruck für die Zahl der Zusammenstöße von n_1-Molekül erster Gattung mit n_2-Molekül zweiter Gattung usw., indem wir unter Zusammenstoß einen solchen Zustand verstehen, bei dem n_1-Molekül erster Gattung und n_2-Molekül zweiter Gattung in einer Sphäre σ von Radius r erhalten sind.

Wir können unsere Formel (12) auf die Zahl der Zusammenstöße zweier Moleküle anwenden. Die Sphäre ist selbstverständlich gleich $4/3\,\pi s^3$, wo s die Entfernung der Schwerpunkte beim Zusammenstoß ist. Die Gleichung (12) gibt

$$V_2 = \frac{4\pi s^2}{3} N_1 N_2 \sqrt{0{,}(8)\pi RT} \sqrt{\frac{1}{2}\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} =$$

$$= 2 s^2 N_1 N_2 \sqrt{2\pi RT} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}}.$$

Wir bekommen also die Boltzmannsche Formel[1]) für die Zahl der Zusammenstöße zweier Moleküle als speziellen Fall unserer allgemeinen Formel (12).

Man kann mit Erfolg die Formel (12) zur Lösung einer Reihe von Aufgaben anwenden, die mit der kinetischen Theorie verbunden sind. In unserer russischen Arbeit[2]) haben wir z. B. die allgemeine Lösung für die Kinetik chemischer Vorgänge beliebiger Ordnung gegeben.

1) Vorles. üb. Gastheorie. 1. Teil, S. 68 u. 69.
2) Ber. d. Polytechn. Inst. Iwanowo-Wosnessensk, Bd. 7, S. 143.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechnisches Institut.

(Eingegangen 27. März 1923.)

Über ein Braunsches Rohr, welches sekundäre Kathodenstrahlen benutzt.

Von Victor Engelhardt.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Mit Tafel VII.)

Lilienfeld wandte sein bei Röntgenröhren benutztes Prinzip 1919 auch auf die Konstruktion eines Braunschen Rohres an[1]). Der von ihm erhaltene Fluoreszenzfleck scheint jedoch nicht ganz scharf gewesen zu sein, da nach dem Bericht das Anvisieren meist tangential geschieht, „um die Breite der Fluoreszenzstreifen bei der optischen Wiedergabe zu verringern". Die kurze, gedrungene Bauart des Lilienfeldschen Rohres machte die Anwendung von

1) Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 71, 113, 1919.

Striktionsfeldern unmöglich. Da beim gewöhnlichen Braunschen Rohr das Striktionsfeld eine sehr scharfe Einstellung des Fluoreszenzflecks ermöglicht, wurde in der Reichsanstalt ein Rohr gebaut, welches nach dem Lilienfeld-Prinzip arbeitet, aber durch seine Bauart die Anwendung von Striktionsfeldern erlaubt. Im folgenden soll über einige an diesem Rohr gemachte Beobachtungen berichtet werden.

Das Rohr bestand im wesentlichen aus folgenden Teilen: In Fig. 1 ist (*a*) die Glüh-

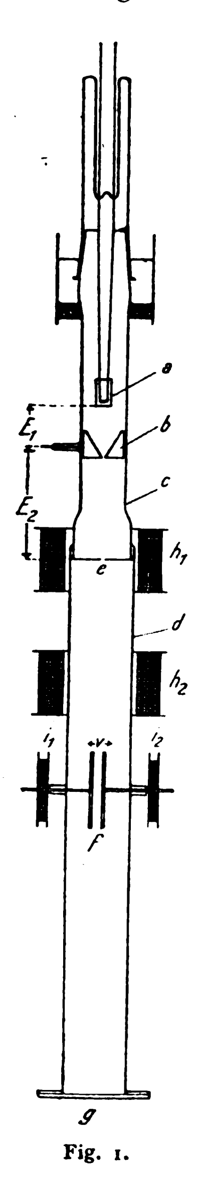


Fig. 1.

kathode einer Coolidge-Röntgenröhre mit Wolframdraht, welche die Osram-Kommandit-Gesellschaft in dankenswerter Weise überließ. Sie wurde durch eine isoliert aufgestellte Akkumulatorenbatterie geheizt. Ihr gegenüber befand sich in einer Entfernung von 2 cm der obere Rand der trichterförmigen Sekundärkathode (*b*) aus Rotguß mit einer Öffnung von 1 mm. Beide Elektroden waren in den Glasteil (*c*) des Apparates eingeschmolzen. Der untere Teil (*d*) des Apparates war aus Messing hergestellt und an das Glasrohr gekittet. Er trug ein Messingdiaphragma (*e*) von 1 mm Durchmesser im Abstand von 8 cm vom unteren Rande von (*b*). Seine Öffnung lag entgegen der Lilienfeldschen Anordnung in einer Geraden mit dem Glühdraht und dem Loch der Sekundärkathode. Durch diesen Aufbau wurde die Ausführung der unten beschriebenen Versuche ermöglicht. Unter dem Diaphragma (*e*) befand sich der Kondensator (*f*), welcher zur elektrischen Ablenkung des Kathodenstrahles diente. Das Rohr war durch die aufgekittete, mit Leuchtsubstanz versehene Glasplatte (*g*) verschlossen. h_1 und h_2 sind Striktionsspulen von je 800 Windungen, i_1 und i_2 zwei kleine Spulen, welche eine magnetische Ablenkung des Kathodenstrahles senkrecht zur Richtung der elektrischen Ablenkung gestatten. Die zwischen Glühkathode (*a*) und Sekundärkathode (*b*) angelegte Spannung E_1 und die zwischen Sekundärkathode (*b*) und Diaphragma (*e*) liegende Spannung E_2 wurden mit Hilfe von Transformatoren, Glühkathodengleichrichtern und Kondensatoren erzeugt. Der Metallteil (*d*) des Rohres und das Diaphragma (*e*) lagen an Erde.

Bei geeigneter Belastung und Einstellung der beiden Striktionsspulen h_1 und h_2 war es möglich, zwei verschiedene Leuchtflecke auf dem Schirm gleichzeitig — oder auch jeden für sich — hervorzubringen. Sie unterschieden sich durch die elektrische Ablenkbarkeit, also durch die Härte der sie erzeugenden Strahlen, voneinander. Es war anzunehmen, daß es sich bei dem härteren Strahl um die primäre Emission der Glühkathode handelte, welche bei geeigneter Stellung und Belastung der Striktionsspule (h_1) durch die Diaphragmen (*b*) und (*e*) bis zum Leuchtschirm gelangte. Der weichere Strahl mußte dann die von (*b*) kommende Sekundäremission darstellen.

Um diese Annahme zu prüfen, wurden durch geeignete Einregulierung der Striktionsspulen die beiden Strahlen gleichzeitig möglichst scharf auf nebeneinander liegende Stellen des Leuchtschirmes konzentriert. An den Platten des Kondensators (*f*) lag eine regulierbare Wechselspannung (*v*) von 50 per/sec. Eine Platte des Kondensators war geerdet. Durch die Wechselspannung wurden die Leuchtpunkte der beiden Strahlen zu Linien von verschiedener Länge ausgezogen. Die Wechselspannung (*v*) am Kondensator (*f*), welche nötig war, um den einen

oder den anderen Leuchtfleck zu einer Linie von bestimmter Länge auszuziehen, stellte ein Maß für die Geschwindigkeit des den Leuchtfleck erzeugenden Strahles dar und mußte der Spannung, welche er durchlaufen hatte, proportional sein. (Da es sich um sehr langsame Kathodenstrahlen handelt, kommt eine durch Massenänderung hervorgerufene Korrektion an der Geschwindigkeitsformel nicht in Frage.)

Zunächst war, wie Tabelle I zeigt, innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit von etwa 10 Proz., die Geschwindigkeit der härteren Strahlung nur von der Summe der Spannungen $E_1 + E_2$ abhängig, ganz gleich wie sich die Summanden zusammensetzten. Die Messungsergebnisse sind im Mittel aus 5—10 Beobachtungen gewonnen. Die Spannungen $E_1 + E_2$ wurden mit statischen Voltmetern eingestellt.

Tabelle I.

$E_1 + E_2$	E_1	E_2	Spannung v, welche nötig ist, um den Leuchtfleck der härteren Strahlen auf a cm auszuziehen.		
			a = 2,5 cm	2,0 cm	1,5 cm
4000 V.	1000 V.	3000 V.	45 V.	35 V.	27 V.
4000 „	2000 „	2000 „	41 „	33 „	24 „
5000 „	2000 „	3000 „	54 „	43 „	32 „
5000 „	3000 „	2000 „	51 „	39 „	31 „

Die härtere Strahlung war demnach mit der von der Glühkathode emittierten identisch.

Die Geschwindigkeit der weicheren Strahlung war nach Tabelle II nur abhängig von der Spannung E_2, dagegen unabhängig von E_1.

Tabelle II.

Spannung E_2	Spannung E_1	Spannung v, welche nötig ist, um den Leuchtfleck der weicheren Strahlen auf a cm auszuziehen.		
		a = 2,5 cm	2,0 cm	1,5 cm
2000 V.	2000 V.	20 V.	17 V.	13 V.
2000 „	3000 „	20 „	17 „	12 „
3000 „	1000 „	35 „	28 „	20 „
3000 „	2000 „	36 „	30 „	23 „

Es konnte sich bei der weicheren Strahlung also nur um eine von der Elektrode (b) kommende sekundäre Emission handeln. Da die Eigengeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen nur einige Volt beträgt[1]), kommt sie gegen die Geschwindigkeit, welche die Strahlen zwischen (b) und (e) erhalten, nicht in Frage. Die für eine bestimmte Ablenkung von a cm nötige Wechselspannung v_2 muß also proportional der beschleunigenden Spannung E_2 sein, und es muß sich verhalten:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{E_1 + E_2}{E_2},$$

wenn v_1 die Wechselspannung an (f) ist, welche die gleiche Ablenkung a cm des E_1 und E_2 durchlaufenden primären Strahles hervorruft.

Auch die Richtigkeit dieser Beziehung wurde, wie Tabelle III zeigt, durch die Versuche innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt.

Tabelle III.

$\frac{E_1 + E_2}{E_2}$	v_1/v_2 bei einem Ausziehen der Leuchtflecke auf a cm			
	a = 2,5 cm	2,0 cm	1,5 cm	Mittel
2,50	2,53	2,37	2,50	2,48
2,00	2,02	2,01	1,90	1,97
1,50	1,45	1,43	1,54	1,47
1,33	1,34	1,33	1,30	1,32

Durch die Messungen ist bewiesen, daß es sich bei dem weicheren Strahl tatsächlich um Sekundärstrahlung handelt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, trotz Anwendung der Glühkathode, welche in die Oszillographentechnik bereits von mehreren Seiten eingeführt wurde[1]), mit einer punktförmigen Emissionsquelle — eben dem Loch in der Sekundärkathode (b) — zu arbeiten, ohne die Vorteile der Striktionsspule aufzugeben. Der von (b) kommende Strahl rief einen schärferen Leuchtfleck hervor als die direkte von (a) kommende Emission. Dies zeigen Tafel VII, Fig. 2a u. b. Auf dem Leuchtschirm wurde durch Kombination der elektrischen Ablenkung mit einer magnetischen, welche die von Wechselstrom von 50 per/sec durchflossenen Spulen i_1 und i_2 hervorbrachten, eine Lissajoussche Figur erzeugt und mit einer gewöhnlichen Kamera photographiert. Durch geeignete Einstellung der Striktionsspulen wurde einmal die primäre (Fig. 2a), das andere Mal die sekundäre Strahlung (Fig. 2b) unabhängig voneinander möglichst scharf auf dem Leuchtschirm konzentriert. In Fig. 2c wurden beide Strahlen gleichzeitig auf den Leuchtschirm gebracht. Die innere Ellipse wurde vom primären Strahl, die äußere vom sekundären Strahl hervorgerufen. Die große Unschärfe der inneren Ellipse ist

1) Lenard, Ann. d. Phys. **15**. 485, 1904; Füchtbauer, Verh. d. Phys. Ges. **8**, 394, 1906; Laub, Ann. d. Phys. **23**, 285, 1907; Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, 995, 1911; Ishino, Phil. Mag. (6) **32**, 202, 1916; Baltruschat u. Starke, diese Zeitschr. **23**, 403, 1922.

1) Samson, Ann. d. Phys. **55**, 608, 1918; Johnson, Phys. Rev. (2) **17**, 420, 1921; Behnken, Arch. f. Elektrot. **11**, 131, 1922.

dadurch zu erklären, daß es nicht möglich ist, beide Strahlen gleichzeitig völlig scharf einzustellen.

Bei anhaltendem Betrieb im hohen Vakuum wurde die scharfe Einstellung des Leuchtfleckes durch das Auftreten von Wandladungen gestört. Für die Aufnahme von Oszillogrammen erwiesen sich einige Veränderungen am Rohr, die auf besseren elektrostatischen Schutz hinzielten, als nötig.

Bei der Ausführung der Versuche wurde der Verfasser in dankenswertester Weise von Herrn Spiller unterstützt.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Braunsches Rohr mit Glühkathode und Sekundärkathode gebaut, welches die von letzterer ausgehende sekundäre Kathodenstrahlung für Oszillographenzwecke benutzt. Die Anordnung der Elektroden und Striktionsspulen gestattete es, zwei Strahlen auf dem Leuchtschirm zu erhalten und durch verschiedene Messungen nachzuweisen, daß es sich bei dem härteren Strahl um die primäre, bei dem weicheren Strahl um die sekundäre Emission handelt.

(Eingegangen 12. Mai 1923.)

Ein neues Galvanometer.

(Mitteilungen aus dem Carl-Zeiß-Werk, Jena.)

Von Robert Mechau.

Kurz vor dem Ende des Weltkrieges war es mir gelungen, eine neue Art von Thermoelementen herzustellen, die geeignet waren, die von Herrn Professor Voege angeregte Nachrichtenübermittlung durch infrarote Strahlen zu ermöglichen.

Über diese von der Firma Carl Zeiß, Jena, hergestellten Thermoelemente hat Herr Professor W. Voege in dieser Zeitschrift **21**, 288—296, 1920 und **22**, 119, 1921 ausführlich berichtet.

Als Galvanometer für die Nachrichtenübermittlung konnte nur ein Instrument in Frage kommen, das folgenden Anforderungen entspricht.

a) Aperiodische und rasche Einstellung,
b) Hohe Stromempfindlichkeit,
c) Relativ große Unempfindlichkeit gegen leichte Standorterschütterungen beim Ablesen der Signalzeichen,
d) Absolute Transportsicherheit,
e) Vermeiden einer Arretiervorrichtung des empfindlichen Stromleiters, damit das Instrument in der Hand eines Ungeübten nicht sofort zerstört werden kann,
f) Sehr guter und windsicherer Einbau des Stromleiters.

Diese Bedingungen wurden damals von keinem Galvanometer erfüllt und die Einführung der infraroten Nachrichtenübermittlung war auf diesem Wege nicht möglich.

Dieser Mangel eines geeigneten Galvanometers und der schöne Erfolg der Thermoelemente spornten mich an, die Konstruktion eines Galvanometers zu versuchen, daß die Bedingungen a—f erfüllt, und worüber im folgenden nähere Mitteilungen gemacht werden sollen.

Bei näherer Prüfung des neuen Instruments haben sich nämlich Vorteile ergeben, welche dessen Anwendungsgebiet wesentlich erweitern. Eine Zusammenstellung dieser Vorteile wird weiter unten gegeben.

Diejenigen Besucher der Ausstellung meiner Firma zur letzten Naturforschertagung, denen ich das neue Galvanometer vorzuführen Gelegenheit hatte, werden ebenfalls den Eindruck gewonnen haben, daß mit diesem Instrument für Wissenschaft und Technik ein brauchbares, wenn nicht unentbehrliches Hilfsmittel geschaffen ist.

Das Prinzip.

Eine dünne Metallschleife hängt mit jedem Schenkel in einem Magnetfeld und bewegt sich in ihm wie ein Pendel, fast vollkommen aperiodisch. Das Galvanometer zeigt also die gleichen Annehmlichkeiten im Gebrauch wie die vorzüglichen Zeigerinstrumente, bei wesentlich höherer Empfindlichkeit. Eine schematische Darstellung des Prinzips gibt Fig. 1.

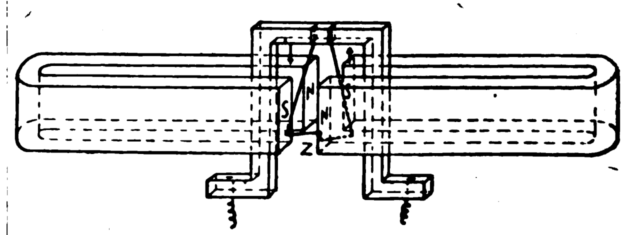


Fig. 1. Schematische Darstellung des Prinzips des Schleifengalvanometers.

Das untere Ende der Schleife ist in eine Zacke (Z) ausgebildet, von der der mittlere Teil zur Ablesung benutzt wird.

Beschreibung der einzelnen Teile.

a) Schleife.

Die Schleife, ein fast unmagnetisches Metallband von ca. 0,5 mm Breite, 30 mm Länge und



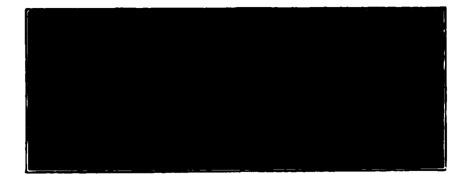


Fig. 2a.



Fig. 2b.

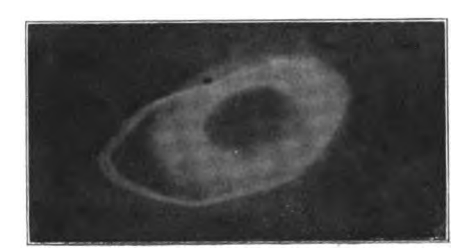


Fig. 2c.

V. Engelhardt, Über ein Braunsches Rohr, welches sekundäre Kathodenstrahlen benutzt.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

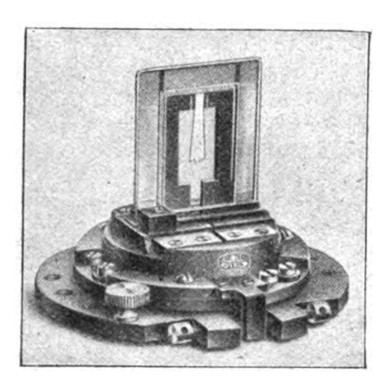


Fig. 2. Der Stromleiter, die Schleife im übergestülpten Glaskasten. Der Schleifenfuß mit Verstellungsvorrichtungen.

0,001 mm Stärke, wird in die aus Fig. 2 ersichtliche Form gebogen. Diese Eigenart der Schleifenform gestattet, dieselbe auch in stehender Lage zu benutzen. Über die Schleife und ihre Halter wird ein luftdicht schließender Glaskasten gestülpt, welcher die Schleife vor Beschädigungen und Luftströmungen schützt. Der Schwingungsraum der Schleife ist sehr schmal, so daß die Luft stark dämpfend auf die Schwingungen der Schleife einwirkt.

b) Magnete.

Die magnetischen Felder werden durch Permanent-Magnete erzeugt, wie aus Fig. 3 ersichtlich.

Es sind schwache Magnete gewählt worden, um die Konstanz der Felder zu erhalten. Jeder Magnet ist verschiebbar angeordnet, um die kleinen magnetischen Felder an die richtige Stelle zu den Schleifenschenkeln bringen zu können. In dieser Einstellung lassen sich die Magnete leicht herausnehmen, ohne mit dem Glaskasten in Berührung zu kommen. Der Strom fließt in den Schleifenschenkeln in entgegengesetzter Richtung, deshalb werden die beiden Magnete mit ungleichnamigen Polen einander gegenüberstehend angeordnet. Wenn nur ein magnetisches Feld für einen Schleifenschenkel vorgesehen wäre, so befände sich der andere Schleifenschenkel im Streufeld des ersteren und würde dort, wenn auch nur wenig, in umgekehrter Richtung wie der erste Schleifenschenkel beeinflußt. Außerdem werden durch die Anordnung der zwei Magnete Stellungsänderungen der Schleife, hervorgerufen durch magnetische Beeinflussung, aufgehoben.

Die Ausbildung der Magnetpole und ihre gegenseitige Lage ist so gewählt, daß die Schleife eine möglichst hohe Empfindlichkeit erhält, ihre Ausschläge nach rechts und links gleich sind, und die Proportionalität der Ausschläge zu den Strömen nach beiden Seiten hinreichend gewährleistet ist. Die Schleife wird durch schwache störende Felder so gut wie gar nicht beeinflußt (weil sie sich in einem starken Magnetfeld bewegt), die gegen das normale Streufeld als verschwindend klein in ihrer Wirkung angesehen werden können.

c) Beobachtungseinrichtung.

Zur Beobachtung der Ausschläge dient ein Mikroskop mit etwa 80 facher Vergrößerung. Das Okular-Mikrometer trägt zwei Skalen, 0 bis 100 beziffert, die der Bewegung der Schleife entsprechend gekrümmt sind und von denen die eine zur Ablesung bei hängender, die andere zur Ablesung bei stehender Lage der Schleife zu benutzen ist. Einer besonderen Beleuchtungseinrichtung bedarf es bei dieser Vergrößerung nicht, da Tagesbeleuchtung ausreicht. Diese Einrichtung wird aber nötig, wenn Schleife und Skala auf eine Mattscheibe (siehe Fig. 3, links)

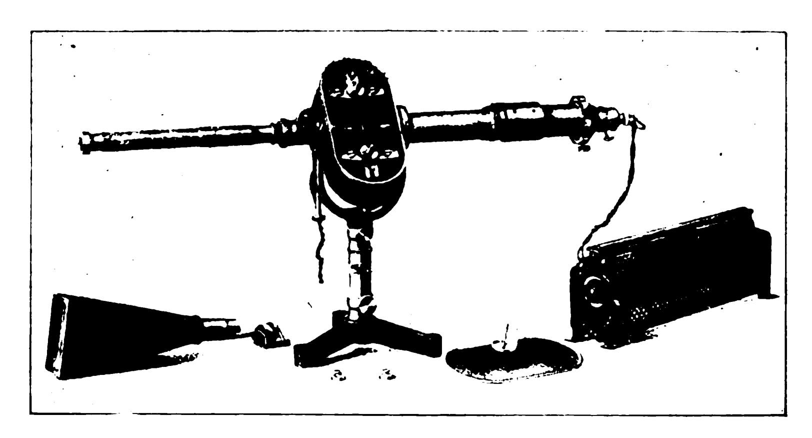


Fig. 3. Form und Anordnung der Magnete im Schleifengalvanometer mit Beleuchtungseinrichtung zur Beobachtung bei 640 facher Vergrößerung. Links vom Dreifuß: Die Mattscheibe mit Haltevorrichtung. Rechts vom Dreifuß: Der Gehäusedeckel mit Schlitzblende.

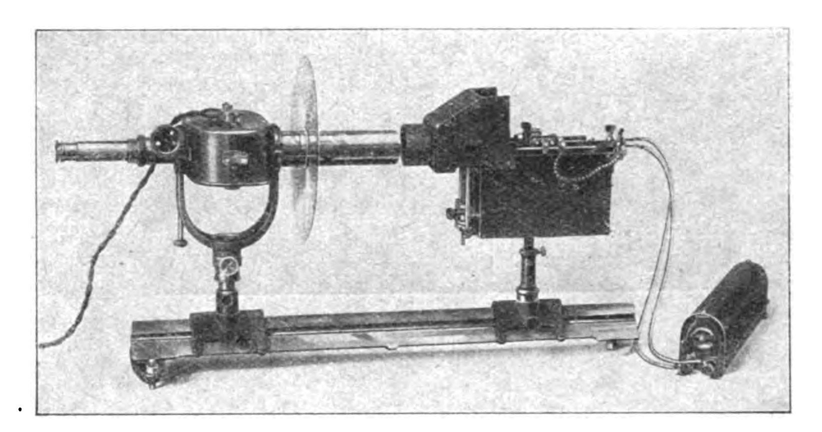


Fig. 4. Schleifengalvanometer in der Einstellung mit stehender Schleife zur Projektion der Schleife und Skala auf eine entfernte Wand aufgestellt. Beleuchtungseinrichtung mit Schirm, der das Seitenlicht der Bogenlampe abfängt.

oder auf eine Wand (vgl. Fig. 4) zu projizieren ist.

In diesen Fällen wird eine Beleuchtungseinrichtung mit Kollektiv- und Kondensorlinsen benutzt.

Eine Lichtquelle, Lichtbogen oder Glühspirale einer gasgefüllten Glühlampe wird durch eine Sammellinse in die Mitte eines Kondensors abgebildet, der seinerseits die beleuchtete Kondensorlinse in die Schwingungsebene der Schleife abbildet. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Beleuchtung auf der Projektionsfläche erzielt.

Zur sicheren Beobachtung kleiner Ausschläge der Schleife dient eine weitere Beobachtungseinrichtung, die in Fig. 3 dargestellt ist. Das vom Mikroskopobjektiv erzeugte primäre Bild der Schleife wird noch einmal mit einem Mikroskop betrachtet und man erhält damit eine 640fache Vergrößerung; hierbei muß man künstliche Beleuchtung anwenden. Die oben beschriebene direkte Beleuchtungsart hat sich aber hier nicht bewährt, denn die Konturen der Schleife erweisen sich bei dieser hohen Vergrößerung als zu zackig und unregelmäßig, und die Ablesung konnte höchstens auf 0,5 Teilintervall genau erfolgen. Beleuchtet man aber die Schleife mit einer fadenförmigen Lichtquelle so, daß der Leuchtfaden der Schleifenkante parallel läuft, so kann man die an der Schleifenkante auftretenden Interferenzstreifen zur Ablesung benutzen und ist wieder imstande, 0,1 Teilintervall zu schätzen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers steigt also durch die Vergrößerungssteigerung auf das 8fache gegenüber der Empfindlichkeit bei 80facher Vergrößerung. Will man die Beleuchtungseinrichtung für Projektion benutzen, so braucht man nur vor den Kondensor eine vertikale, drehhare Schlitzblende (Spalt) zu setzen, die in der Fig. 3 an dem Deckel des Galvanometergehäuses ersichtlich ist. Durch Einschalten einer Planparallelplatte in den Strahlengang des ersten Mikroskopsystems und Drehen derselben in vertikaler Richtung bringt man verschiedene Stellen der Schleifenkante in das Gesichtsfeld des zweiten Mikroskops. Durch diese Anordnung kann man auf einfache Weise eine für die genaue Ablesung günstige Stelle der Schleife einstellen. Es hat sich weiter hierbei herausgestellt, daß die Interferenzstreifen bei Anwendung eines Grünfilters schärfer sichtbar sind. Dieses Filter wird auf das Okular aufgesteckt.

Die äußere Form des Galvanometers zeigt Fig. 5.

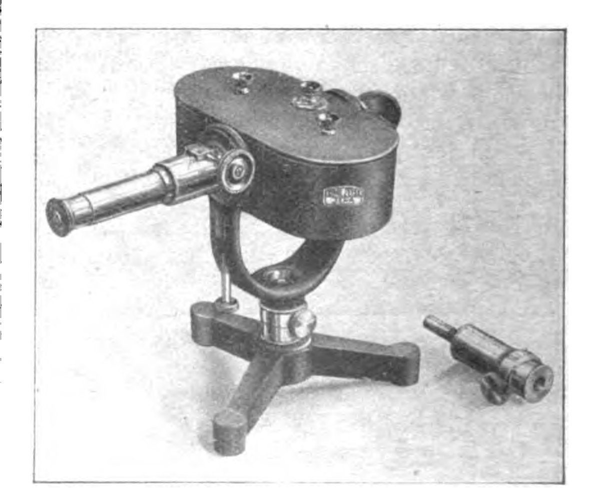


Fig. 5. Das Schleifengalvanometer in gewöhnlicher Gebrauchsstellung bei 80facher Mikroskopvergrößerung. Rechts Verlängerungsstück zum Stativ.

Das ovale Gehäuse ist in einer Gabel drehbar gelagert und kann durch eine Klemme festgehalten werden. Das Stativzusatzteil ermöglicht eine zweite Beobachtungshöhe ein-

zustellen, die von der ersten etwa um 10 cm abweicht (vgl. Fig. 3 u. 4 oder 5). Die Anschlußklemmen befinden sich am Boden des Gehäuses. Neben diesen ist ein kleiner Federhammer angebracht, der durch kurze Erschütterungen die Schleife von ihren, zugleich als Anschlag dienenden Haltern löst, da die Richtkraft der Schleife nicht immer genügt, um die Schleife nach Platzveränderungen, Transporten oder Drehen in der labilen Lage frei schwingen zu lassen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Schleifengalvanometer bei der größtmöglichsten Einfachheit in bezug auf sein Prinzip und seinen Aufbau ein für Wissenschaft und Technik verhältnismäßig hochempfindliches Instrument darstellt. Es erfüllt die nochmals kurz zusammengefaßten Bedingungen:

1. Große Transportsicherheit, daher als Reise- und Vortragsinstrument besonders geeignet.
2. Sicherer Schutz des stromführenden Leiters gegen unsachgemäße Behandlung, da frei von jeder Arretierungsvorrichtung.
3. Gute Nullpunktseinhaltung in hängender Lage.
4. Die Proportionalität von Strömen und Ausschlägen erreicht die der Spulengalvanometer.
5. Die Einstellung erfolgt aperiodisch, daher ist rasches Ablesen der Ausschläge möglich.
6. Der innere Widerstand des Galvanometers ist gering, die Spannungsempfindlichkeit eine sehr hohe, infolgedessen die Verwendung für thermoelektrische Messungen günstig.
7. Vielseitige Beobachtungsmöglichkeiten, geeignet für photographische Registrierung.
8. Sicherheit gegen Luftströmung, daher auch im Freien verwendbar.
9. Bewegen der Schleife in einer Ebene, deshalb gute Bildschärfe bis zum Rande des Gesichtsfeldes im Mikroskop.
10. Einfacher Aufbau und knappe Form ermöglichen rasches Aufstellen und sicheres, sowie bequemes Arbeiten.

Konstanten des Galvanometers.

Widerstand 6—10 Ω.

Empfindlichkeit bei hängender Schleife
und 80 mal. Vergrößerung = $3{,}0 \times 10^{-7}$ Amp.
Empfindlichkeit bei hängender Schleife
und 640 mal. Vergrößerung = $3{,}7 \times 10^{-8}$ Amp.
Empfindlichkeit bei stehender Schleife
und 80 mal. Vergrößerung = $6{,}0 \times 10^{-8}$ „
Empfindlichkeit bei stehender Schleife
und 640 mal. Vergrößerung = $7{,}5 \times 10^{-9}$ „
bei einem Skalenteil Ausschlag im Mikroskop.

Die Proportionalität und Empfindlichkeit wurde mit einem Siemens & Halske-Präzisionsinstrument geprüft.

Stromstärken, gemessen mit S. & H.	Ausschläge, gemessen mit dem Schleifengalvanometer in Skalenteilen
	Skalenteil
0	50
0,01 Amp.	54,8
0,02 „	59,6
0,03 „	64,5
0,04 „	69,5
0,05 „	74,5
0,06 „	79,6
0,07 „	84,6
0,08 „	89,7
0,09 „	94,8
0.10 „	99,8

Das Verhältnis der Stromstärken bei S. & H. zum Schleifengalvanometer beträgt 1000 zu 1.
Einstelldauer der Schleife ca. 0,6 Zeitsekunden.

Die Nullpunktsschwankung der Schleife in hängender Stellung beträgt bei 50 Skalenteilen Ausschlag ± 0,2 Skalenteile, da in diesem Falle die Schwerkraft die Nullage bedingt. In stehender Lage wird die Nullage nur durch die Federung der Schleife bedingt. Da diese Federung äußerst gering und die Schleife nahezu im labilen Gleichgewicht ist, entstehen bei wechselnden Ausschlägen Nnllpunktsschwankungen von ca. ± 1,0 Skalenteil. Sobald jedoch die Schleife einmal nach einer Richtung ausgeschlagen hat, ist die Nullage ebenfalls bis auf den oben genannten Wert von ± 0,2 Skalenteilen konstant. Der Meßbereich in labiler Lage ist nur ca. ± 20 Skalenteile groß, weil die Schleife bei größeren Ausschlägen leicht umfällt.

Ausführliche Angaben und Beschreibung des Schleifengalvanometers enthält die Druckschrift „Astro 65" der Firma Carl Zeiß, Jena.

(Eingegangen 1. Mai 1923.)

BESPRECHUNGEN.

F. M. Jaeger, PhD, Lectures on the principle of symmetry and its application in all natural sciences. Amsterdam 1920. Verlag Elsevier. 348 Seiten. gr. 8⁰. 173 Figuren und 3 Porträts.

In diesem Buche erfährt die Symmetrie als allgemein verbreitete Naturerscheinung eine recht umfassende Behandlung, indem neben Kristallographie, Physik und Chemie, auch die organischen Wissenschaften, in deren Bereich viele hochsymmetrische Naturerzeugnisse fallen, vollauf berücksichtigt werden. Die Behandlung ist elementar in dem Sinne, daß die Mathematik ganz einfach ist und die vorausgesetzten Kenntnisse die einer allgemeinen Vorlesung nicht übersteigen. Das Buch scheint auch deshalb ein Bedürfnis zu erfüllen, weil täglich die Erfahrung gemacht werden kann (beim kristallographischen Unterricht zeigt sich dies besonders), daß so groß die Rolle der Symmetrie in den Erscheinungen des täglichen Lebens auch sein mag, die bewußte Erkennung derselben vielfach ganz ungenügend entwickelt ist.

Die Ableitung der Elemente der Symmetrie, sowie der Möglichkeiten ihrer Zusammengruppierung geschieht übersichtlich und nach Maßstab der meisten Lehrbücher recht vollständig. Auch sind die Unterschiede zwischen endlich und unendlich ausgedehnten Systemen klar und verständlich dargetan. Als Beispiele der Symmetriegruppen der endlichen Systeme dienen Belege aus der Kristallographie, ferner aus der Reihe der Blüten, Blumen, Samen und der niederen Organismen der Tierwelt. Daß die Beispiele aus der Botanik und der Zoologie viel weniger systematisch ausgewählt sein können als die kristallographischen, und nur als vereinzelte Proben zu werten sind, die den Weg zur konsequenteren Behandlung des Symmetriethemas in der organischen Natur andeuten sollen, wird vom Autor besonders betont.

Für den Physiker interessant sind die Betrachtungen über die Symmetrieverhältnisse der physikalischen Vorgänge und ihrer Beziehung zur Kristallsymmetrie, an welche noch knappe, aber zuverlässige Darstellungen über Kristallröntgenometrie und der Kristallstrukturtheorien sich anschließen. Die zwei letzten Kapitel führen in das Problem der chemischen Symmetrie ein, wie sie sich in der Entdeckung Pasteurs zuerst auftat.

Interessant sind die Vergleiche zwischen anorganischer und organischer Symmetrie. Abgesehen davon, daß bei letzterer das Rationalitätsgesetz nicht Gültigkeit hat, scheinen, wie hervorgehoben wird, vielfach entgegengesetzte Tendenzen in beiden vorzuliegen. So z. B. scheint die belebte Natur oft 5-zählige Symmetrie zu bevorzugen (auch durch häufige Anlehnung an die Verhältnisse des goldenen Schnittes), ferner zeigt sich in ihr die Regel, daß höher entwickelte Glieder einer Serie an Symmetrie verlieren.

Ein ausgiebiges und den Neuerscheinungen Rechnung tragendes Literaturverzeichnis wird dem Leser das weitere Verfolgen der aufgeworfenen Fragen erleichtern. R. Parker.

E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. 8⁰. XII, 247 S. Mit 20 Textfig. Berlin, Julius Springer. 1922. Gz. 8.25, geb. 10.—

Die Handhabung wissenschaftlicher Forschungsmittel läßt sich nicht aus Vorlesungen und systematischen Lehrbüchern erlernen. Denn diese übermitteln den fertigen Inhalt der Lehre, nur selten den Weg, auf dem die Forschung fortschreitet. Daher haben die Praktika und Seminarübungen auf unsern Hochschulen immer größere Bedeutung erlangt; sie sind die Quellen, aus denen der Student die Kenntnis der Methoden und die Übung in ihrem Gebrauche schöpft. Die Experimentalphysik besitzt seit langem zur Ergänzung ihrer Praktika einen Kanon der Methodenlehre, das bekannte Buch von Kohlrausch, in dem der Schüler kurze Anweisungen für den Gebrauch aller Apparate und Meßverfahren findet und das auch dem forschenden Gelehrten unentbehrlich ist. Die theoretische Physik aber hat bislang ein solches Werk entbehrt, das die mathematischen Hilfsmittel zum Gebrauche des Schülers und des Forschers auf engem Raum übersichtlich darstellt. Das neue Buch von Madelung soll nach den Worten des Verfassers diese Lücke ausfüllen, und es erreicht auch dieses Ziel weitgehend; es ist daher sicher, daß es von vielen mit Freude begrüßt werden wird.

Als Hauptkennzeichen des Buches möchte ich hinstellen, daß es wirklich moderne Mathematik enthält; das bedeutet aber nicht schwierige, komplizierte, sondern einfache übersichtliche Mathematik. Denn gerade so wie die neuen Hilfsmittel, die der Fortschritt der Technik dem Experimentator in die Hand gibt, nicht nur mehr leisten als die alten, sondern häufig einfacher und bequemer sind, so empfängt der Theoretiker von der Mathematik neue Methoden, die zugleich kräftiger und einfacher sind als die alten. Zu diesen Methoden gehört vor allen Dingen der Vektor- und Tensorkalkül, der darum auch einen breiten Raum in dem Madelungschen Buche einnimmt. Durch ihn gewinnen die allgemeinen Naturgesetze erst die ihrem Wesen angemessene Darstellung, bei der sie von der Wahl besonderer Koordinatensysteme losgelöst erscheinen.

Von dem reichen Inhalt des Buches läßt sich im Rahmen eines kurzen Referats nur wenig andeuten.

Der erste Abschnitt Algebra enthält vor allem die fundamentalen Sätze über lineare Gleichungen und Determinanten, die überall in der Physik, wo es sich um Schwingungen handelt, angewandt werden. Madelungs knappe und klare Fassung wird hoffentlich dazu beitragen, daß diese elementaren Gesetze zum Besitze jedes Physikers gehören.

Es folgt dann ein Abschnitt über Funktionen, eingeleitet durch einen Paragraphen, der die komplexen Größen behandelt. Besonders wertvoll sind die Kurventafeln, die zur Erläuterung des Verlaufs einfacher komplexer Funktionen und der durch sie vermittelten konformen Abbildung dienen. Außer den „elementaren" Funktionen werden die Kugel-, Zylinder-, Gamma- und elliptischen Funktionen behandelt.

Der nächste Abschnitt über Reihen enthält neben den allgemeinen Konvergenzsätzen die wichtigsten Angaben über Potenz- und Fouriersche Reihen. Dann erst folgt ein Abschnitt über Differential- und Integralrechnung, von der im Vorhergehenden schon gelegentlich Gebrauch gemacht worden ist. Da es sich nicht um ein systematisches Lehrbuch handelt, ist diese Anordnung durchaus erlaubt und bietet manche Vorteile. Sehr reichhaltig ist der anschließende Abschnitt über Differentialgleichungen, der bis zur Riemannschen Integrationsmethode der partiellen hyperbolischen Differentialgleichung 2. Ordnung führt. Sodann folgen kurze Darstellungen der Theorie der linearen Integralgleichungen und der Variationsrech-



nung. An diese schließt sich ein größerer Abschnitt über Transformationen, der mit besonderer Liebe bearbeitet scheint; bietet er doch die Grundlage für die folgende Darstellung der Vektoranalysis. Madelung benützt außer dem üblichen Vektorkalkül einen recht praktischen Tensorkalkül, beschränkt sich aber vernünftigerweise bei der Einführung von Operationszeichen auf die einfachsten Prozesse. Dagegen wird die Koordinatendarstellung der Tensoren sehr ausführlich behandelt und bis zu den Formeln der Riemannschen Geometrie durchgeführt. Der nächste Abschnitt stellt die Wahrscheinlichkeitsrechnung dar und leitet durch zahlreiche Anwendungen hinüber zu den folgenden Kapiteln, die das mathematische Gerüst der ganzen theoretischen Physik enthalten: Mechanik, Elektrizitätslehre, Relativitätstheorie, Thermodynamik.

Auf Grund der vorher gesammelten mathematischen Methoden kann Madelung diese Gebiete in einer so klaren, durchsichtigen, knappen Form darstellen, daß manche Teile als schlechthin musterhaft bezeichnet werden können. Es ist unmöglich, alle Einzelheiten dieser Kapitel hier zu besprechen; so sollen nur einige besonders bemerkenswerte Punkte hervorgehoben werden. Sehr einfach und übersichtlich ist die Mechanik des starren Körpers in Vektorsymbolik dargestellt; auch Hydrodynamik und Elastizitätstheorie gewinnen durch dieses Hilfsmittel eine elegante und knappe Form, aber am schönsten erweist sich seine Kraft in der Kristalloptik. Wenn man die betreffenden Kapitel der üblichen Lehrbücher mit den entsprechenden drei Seiten des Madelungschen Buches vergleicht, so hat man seine Freude an dieser „Physik in Westentaschenformat". Bemerkenswert ist ferner der Abschnitt über Thermodynamik, weil darin zum ersten Male in einem Buche die Carathéodorysche Formulierung der Hauptsätze zugrunde gelegt wird.

Am Schluße des Buches finden sich zahlreiche Tabellen, die dem rechnenden Physiker von großem Nutzen sein werden, sowie ein gutes Namen- und Sachregister.

Dem Buche ist eine weite Verbreitung zu wünschen. Für eine neue Auflage wäre außer der Ausmerzung einiger Druckfehler zu empfehlen, am Ende jedes Abschnitts einige Literaturangaben anzufügen, wie sie auch im Kohlrausch zu finden sind, damit der Leser, der tiefer einzudringen wünscht, den Weg zu den Originalarbeiten leichter findet. M. Born.

F. Wüst, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. III. Band, 2. Heft. 4°. III, 98 Seiten mit 78 Fig. Düsseldorf, Verlag Stahleisen m. b. H. 1922. Gz. 5.—

Das Heft enthält die folgenden Arbeiten:

Verfestigung und Zugfestigkeit. Ein Beitrag zur Mechanik des Zerreißversuches plastischer Metalle. Von Friedrich Körber.

Der Zugversuch ist für metallische Werkstoffe das grundlegende Prufverfahren. Bei demselben ist es gebräuchlich, die Belastung auf den Ausgangsquerschnitt des Probestabes zu beziehen. Die auf die Einheit des Ausgangsquerschnittes berechneten Werte der Belastung bezeichnet man als Spannung des Stabes. Die so errechneten Zahlenwerte stellen keineswegs ein Maß für den Spannungszustand dar, der durch die Belastung im Stabe hervorgerufen wird. Um von diesen „wahren" Spannungen im Werkstoff ein Bild zu erhalten, müssen die Belastungswerte auf den jeweiligen, im Verlauf des Zugversuches abnehmenden Querschnitt des Probestabes bezogen werden. Im Gebiete starker bildsamer Formänderung ist der Zuwachs der wahren Spannung der Formänderung, gemessen durch die Abnahme des Querschnittes, proportional. Der Spannungszuwachs für die Einheit der Querschnittsabnahme wird als Verfestigungszahl bezeichnet. Es wird eine Formel abgeleitet und an der Erfahrung geprüft, die die Berechnung der Zugfestigkeit aus den Konstanten der Gleichung der Geraden für die Änderung der wahren Spannung mit der Formänderung gestattet. Die Kurven der auf den ursprünglichen und auf den jeweiligen kleinsten Querschnitt der Proben bezogenen Spannungswerte werden allgemein besprochen und die gegenseitigen Beziehungen aufgestellt. Nach den hierbei entwickelten Vorstellungen können die im Verlaufe des Zerreißversuchs zu beobachtenden Erscheinungen in anschaulicher Weise gedeutet werden. Diese Deutung erhält durch die Ergebnisse der Gefügeuntersuchung, Leitfähigkeitsmessung und der röntgenogrammetrischen Untersuchung kaltgezogener Drähte eine starke Stütze.

Die Atomanordnung des magnetischen und des unmagnetischen Nickels. Von Franz Wever.

Die Atomanordnung des α-Nickels wurde röntgenogrammetrisch an verschiedenen Proben von reinem und von technischem Nickel mit mäßigen Verunreinigungen bestimmt. Die früheren Untersuchungen Hulls, wonach das Nickel bei gewöhnlicher Temperatur zwei Kristallformen mit verschiedenen Raumgittern besitzt, bestätigten sich nicht. Die Atomanordnung ist eindeutig ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Die Atomanordnung des β-Nickels ist mit der des α-Nickels identisch. Die Gleichartigkeit der magnetischen Umwandlung des Nickels mit der des Eisens wurde hierdurch erneut bestätigt. Nimmt man an, daß Allotropie mit Polymorphismus der Atomanordnung identisch ist, so kann das β-Nickel ebensowenig wie das β-Eisen als allotrope Form angesehen werden.

Über eine einfache Stabform für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mittels der ballistischen Methode. Von Eduard Maurer und Friedrich Meißner.

Es wurde festgestellt, daß die ballistische Methode an zylindrischen Stäben keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Durch Angabe eines in der Werkstatt leicht herstellbaren Stabes in Form eines angenäherten Ellipsoides wird dies behoben.

Vergleichende Untersuchungen an saurem und basischem Stahl. Von Fritz Wüst.

Die Frage nach dem relativen Werte von Stahl, der dem sauren oder dem basischen Herdofen entstammt, ist schon des öfteren Gegenstand von Erörterungen und experimentellen Untersuchungen gewesen. Den Anstoß hierzu hat die immer wieder im praktischen Betriebe gemachte Erfahrung gegeben, daß für manche Verwendungszwecke Flußeisen und Stahl aus dem sauren Ofen dem auf basischem Herde erschmolzenen gleicher Zusammensetzung überlegen ist. Es wurde je ein weiches und ein mittelhartes Flußeisen angenähert derselben chemischen Zusammensetzung aus dem basischen und aus dem sauren Herdofen untersucht. Eine vergleichende Untersuchung der Eigenschaften derselben im gewalzten Zustande und nach wechselnder Glühbehandlung führte zu dem Ergebnisse, daß die nach den angewandten Prüfverfahren festgestellten Werkstoffeigenschaften (Umwand-

lungspunkte, Gefüge, mechanische, elektrische, magnetische Eigenschaften) keinen Unterschied zwischen Flußeisen saurer und basischer Herkunft erkennen lassen.

Über die chemische und thermische Veränderung der Herdofenheizgase beim Vorwärmen, insbesondere in Gegenwart von Teerdämpfen. Von Eduard Maurer und Siegfried Schleicher.

Die chemische und thermische Veränderung der Herdofenheizgase wird eingehend behandelt, und zwar von teerhaltigen Gasen (Braunkohlenbrikettgas) an Hand eigener Versuche, und von teerfreien Gasen (Hochofen- und Koksofengas) teils an Hand eigener, teils an Hand fremder Versuche. Es wird je eine Formel für teerhaltige und teerfreie Gase aufgestellt und bestätigt, welche gestatten, die Umsetzung der Heizgase von der Leitung bis zum Ofenkopfe zu verfolgen. Hierbei wird die Ursache der Verminderung des Heizwertes beim Erhitzen in den exothermen Reaktionen und in den Kohlenstoff abscheidenden Dissoziationsvorgängen gefunden. Den Dissoziationsvorgängen wirkt der Wasserdampf indirekt entgegen, indem er den abgeschiedenen Kohlenstoff wieder vergast. Bei Koksofengas geht diese Wiedervergasung des Kohlenstoffs erheblich schwieriger vor sich als bei Braunkohlenbrikettgas, bei welchem durch diesen Vorgang nach dem Erhitzen ein höherer Heizwert vorhanden sein kann als vor demselben.

Die Eignung des Elektroofens zur Herstellung von Stahlwerkskokillen und Temperguß. Von Hubert Vogl.

Es wird nachgewiesen, daß sich der Elektroofen vorzüglich zur Herstellung von hochwertigem Grauguß, wie z. B. Stahlwerkskokillen, sowie Temperguß mit guten Qualitätswerten eignet. R. Ruer.

H. Schumann, Lehrbuch der Physik für die oberen Klassen der Oberrealschule. Neu bearbeitet von Dr. Wilhelm Donle. 8°. I. Teil, 104 S. m. 39 Abb., II. Teil, 131 S. m. 76 Abb., III. Teil, 108 S. m. 67 Abb. München und Berlin, R. Oldenbourg, 1922. Gz. 1.20, 1.50, 1.25.

Der erste Band bringt nach einer ausführlichen Besprechung der Wage die Wärmelehre mit einem 3-seitigen Anhang über den Magnetismus, in dem die Grimsehlsche Polwage beschrieben ist. Der zweite Band enthält Elektrizitätslehre, Wellenlehre und Akustik, der dritte endlich Optik, elektrische Wellen und Mechanik. Daß bei dem geringen Umfang die einzelnen Gebiete nicht sehr ausführlich behandelt werden können, versteht sich von selbst. Leider ist aber manches, besonders in der Thermodynamik, Mechanik und Elektrostatik (Influenzmaschinen!) recht breit gehalten, während die Elektrodynamik und ihre Anwendungen vieles Wichtige vermissen lassen. Besonders auffällig ist die Vernachlässigung der gebräuchlichen elektrischen Meßinstrumente, die meist nicht einmal namentlich erwähnt werden. Auch über Glühlampen, Lichtbogen, Transformatoren, Gleichrichter, elektrische Resonanz findet man nichts. Andererseits ist der Verfasser bemüht, bis zu den neusten Ergebnissen der Wissenschaft vorzudringen, indem kurz über Radioaktivität, Röntgenspektra, Aufbau der Materie, Verstärkerröhren berichtet wird. Die Relativitätstheorie wird nicht erwähnt, und von der Atomtheorie heißt es am Schluß des letzten Bandes, sie sei eine Hypothese, die zur absoluten Gewißheit erst würde, wenn man die Moleküle unmittelbar beobachten könnte!

Druck und Papier sind, zumal angesichts des niedrigen Preises, gut, schlecht aber fast alle Abbildungen, die, sämtlich als Strichzeichnungen ausgeführt, zum Teil ganz zwecklos sind, wie die Lochsirene, die nur zwei Lochreihen von je 37 Löchern besitzt! Über neuere Demonstrations-Apparate scheint der Verfasser wenig unterrichtet zu sein; die wenigen dargestellten Apparate sind fast sämtlich veraltet (Wärme-Äquivalent nach Puluj, Hertzsche Versuche mit Hohlspiegel und Kohärer). Es erscheint dringend wünschenswert, bei künftigen Auflagen gute Abbildungen zu verwenden, die ja zur Vermeidung der Kosten von den einschlägigen Firmen leihweise bezogen werden könnten.

H. Kröncke.

A. Haas, Vektoranalysis in ihren Grundzügen und wichtigsten physikalischen Anwendungen. 8°. VI, 149 Seiten mit 37 Abb. Berlin u. Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger. 1922. Gz. 4.—, geb. 5.—

Das große didaktische Geschick des durch seine „Einführung in die theoretische Physik“ bekannten Verfassers zeigt sich auch in dieser Schrift. Wir finden sorgfältige Auswahl des für den Physiker Notwendigen, übersichtliche und klare, dabei stets straffe und kurze Darstellungsweise, Veranschaulichung der gewonnenen mathematischen Beziehungen an einem geeigneten physikalischen Stoff unter scharfer Trennung des rein mathematischen Gehaltes von physikalischen Erkenntnissen. Die einfachen Beziehungen zwischen Vektoren und Tensoren finden ihre Anwendung in der Dynamik des Massenpunktes, am starren und deformierbaren Körper; die Differentialbeziehungen dienen zur Behandlung von Fragen der Hydrodynamik und der Maxwellschen Theorie. Das letzte Kapitel geht noch kurz ein auf vierdimensionale Vektoren und relativistische Dynamik. F. Hund.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Wien Dr. Albert Fernau für Physik und Chemie des Radiums für Mediziner.

Gestorben: Professor Dr. Hans Goldschmidt (der Erfinder des Thermits und Begründer der Aluminothermie) in Berlin, der Direktor der Farbwerke Höchst Professor Dr. Wilhelm Roser, der Abteilungsvorsteher am Krankenhause Friedrichshain bei Berlin Professor Dr. Heinrich Boruttau (Herausgeber des Handbuches der gesamten medizinischen Anwendung der Elektrizität und früherer langjähriger Mitarbeiter der Physikalischen Zeitschrift).

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Kustner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 12. 15. Juni 1923. Redaktionsschluß für No. 14 am 5. Juli 1923. 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Spannungsmessungen am Tesla-Transformator[1]).

Von M. Wolfke.

Über die Größenordnung der durch Tesla-Transformatoren erzeugten Spannungen war man bis jetzt sehr im unklaren. Gelegentlich einiger Vorversuche zur Erzeugung von raschen Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen habe ich auch die Spannungen an einem Tesla-Transformator näher untersucht, um ihre Größenordnung einmal experimentell festzustellen. Die Resultate dieser Messungen bilden den Inhalt vorliegender Abhandlung.

Versuchsanordnung.

Die Primärspule des von mir bei diesen Messungen benutzten Tesla-Transformators hat 32 cm Durchmesser und 14 cm Länge und besteht aus zehn Windungen von 5 mm starkem Kupferdraht. Die sekundäre Spule des Transformators ist aus sehr dünnem, mit Seide umsponnenem Kupferdraht, auf ein Glasrohr von 11 cm Durchmesser und 75 cm Länge gewickelt und besitzt 1700 Windungen. Beide Spulen befinden sich in Luft, als Dielektrikum.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die primäre Spule T_1 des Tesla-Transformators bildet einen Teil eines Schwingungskreises, der aus der Kapazität C und der Funkenstrecke F besteht. Die Kapazität C ist eine Batterie von Leidener Flaschen von 0,23 Mikrofarad. F ist eine rotierende Löschfunkenstrecke mit 1300 Unterbrechungen pro Sek. Der Schwingungskreis wird durch einen

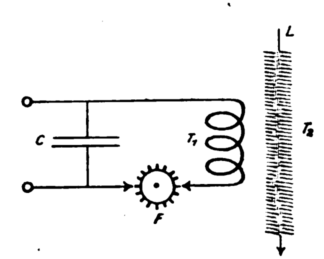


Fig. 1.

Öltransformator von 2,5 KW und 6000 Volt gespeist. Ein Ende der sekundären Spule T_2 des Tesla-Transformators ist geerdet, so daß am anderen Ende L die maximalen Spannungsamplituden auftreten.

Zu den Spannungsmessungen wurde ein Vakuumrohr (Fig. 2) nach Art der Braunschen Kathodenröhre benutzt. Die Kathode K dieses

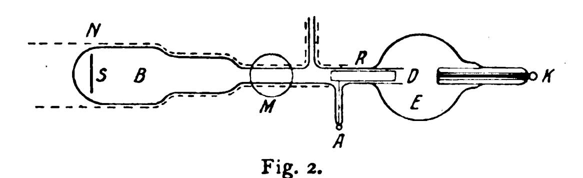


Fig. 2.

Rohres wurde an das Ende L (Fig. 1) der Sekundärspule des Tesla-Transformators angeschlossen, die Anode A dagegen geerdet. Aus der magnetischen Ablenkung der auf diese Weise erzeugten Kathodenstrahlen konnte ich die Spannungen ermitteln.

1) Vorgetragen am 4. IV. 1923 in der 1. Jahrestagung der Poln. Phys. Ges. in Warschau.

Die Wahl einer passenden Form des Vakuumrohres zu diesen Versuchen ist außerordentlich schwer. Einerseits ist die Durchschlagsgefahr bei den hohen Spannungen sehr groß, anderseits bedingt die Hochfrequenz der Entladungen im Innern des Rohres starke Störungen durch vagabundierende Verschiebungsströme und statische Ladungen. Nach mehreren Versuchen erwies sich die in Fig. 2 dargestellte Form des Rohres als die geeignetste. Das Rohr besteht aus zwei Teilen: aus dem Entladungsraum E und dem Beobachtungsraum B. Den Entladungsraum bildet eine Glaskugel von 19 cm Durchmesser, in der sich eine Aluminiumkathode K von 2 cm Durchmesser befindet. Im Abstand von 10 cm von derselben ist ein Aluminiumdiaphragma D von 0,5 mm Durchmesser am Messingrohr R angebracht. Das Messingrohr, 15 cm lang, ist vermittelst der Elektrode A geerdet. Durch dieses Messingrohr treten die Kathodenstrahlen in den Beobachtungsraum ein, wo sie den Fluoreszenzschirm S treffen. Der Beobachtungsraum ist von außen von einem engmaschigen geerdeten Kupfernetz N vollständig umgeben, welches zusammen mit dem Messingrohr R das Kathodenstrahlbündel vor den elektrostatischen Einflüssen des Entladungsraumes und des Tesla-Transformators selbst vollkommen schützt. Das ablenkende Magnetfeld wird durch zwei zum Rohr symmetrisch liegende eisenlose Solenoide M von 7 cm Durchmesser, 25 cm Länge und 73 Windungen erzeugt. Der Abstand von der Mitte des Magnetfeldes zum Schirm S beträgt 42 cm. Das gesamte Vakuumrohr hat eine Länge von ca. 100 cm.

Die zu diesen Versuchen benutzte Vakuumanlage bestand aus einer Gädeschen Kapselpumpe, Vollmerschen Quecksilberdampfstrahlpumpe und der Vollmerschen Kondensationspumpe mit flüssiger Luft-Kühlung.

Meßmethode.

Wie bereits oben erwähnt, wurden die Entladungsspannungen aus der gemessenen Ablenkung des Kathodenstrahlbündels und Intensität des ablenkenden Magnetfeldes berechnet.

Bezeichnen wir mit x die auf dem Fluoreszenzschirm gemessene Ablenkung der Kathodenstrahlen, mit e die Ladung des Elektrons, mit m_0 seine Ruhmasse und mit v seine Geschwindigkeit, so gilt bekanntlich folgende Beziehung:

$$x = \frac{eH}{mvc} = \frac{cH}{m_0 v c}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

wo H das sogenannte magnetische Integral des Weges bedeutet. Diese Größe ist proportional der in den Spulen M (Fig. 2) fließenden Stromstärke i:

$$H = ai,$$

so daß:

$$x = \frac{eai}{m_0 vc}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Wenn P die Entladungsspannung in Volt ist, so gilt folgende bekannte Gleichung:

$$\frac{Pe}{300} = \frac{m_0 v^2}{2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Aus den letzten zwei Gleichungen erhalten wir:

$$P = \frac{8{,}9 \cdot 10^{-2} \cdot a^2 \cdot \frac{i^2}{x^2}}{\sqrt{1 + 3{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot a^2 \cdot \frac{i^2}{x^2}}}, \tag{1}$$

$$\frac{v}{c} = \frac{6{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot P}{a \cdot \frac{i}{x}}, \tag{2}$$

$$a = \frac{4{,}7 \cdot 10^{-3} P}{\frac{i}{x}}\sqrt{1 + \sqrt{1 + 2{,}58 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1}{P^2}}}, \tag{3}$$

wobei

$$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10} \quad \text{und} \quad m_0 = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$$

gesetzt worden ist. Aus den Gleichungen (1) und (2) sehen wir, daß die Messung der Entladungsspannung P zurückgeführt ist auf die Messung der magnetischen Ablenkung x des Kathodenstrahlbündels und der Stromstärke i in den Solenoiden M (Fig. 2). Die Konstante a kann vermittels der Gleichung (3) experimentell bestimmt werden aus den Messungen von x und i bei bekannter Entladungsspannung P. Zur Messung der Ablenkung x benutzte ich ein Kathetometer. Dabei wurde bei allen Messungen mit dem Kathetometer vom Nullpunkt aus auf eine bestimmte Ablenkung von 1 cm, 2 cm nach oben und nach unten eingestellt und die Stromstärke i so lange variiert, bis der Kathodenfleck auf dem Fluoreszenzschirm die bestimmte Ablenkung erreichte. Es ist noch zu bemerken, daß das Vakuumrohr im magnetischen Meridian aufgestellt war und die vertikale Komponente des Erdmagnetismus durch passende Magnete kompensiert wurde.

Eichung.

Die Eichung. d. h. die Auswertung der Konstanten a geschah mit Kathodenstrahlen von konstanter Spannung ca. 9 KV. Zu diesem

Zweck wurde eine Wommeldorfsche Influenzmaschine benutzt. Die Spannungen wurden mit einem geeichten Kelvinschen Elektrometer gemessen. Für die Konstante a ergaben die Messungen folgende Werte:

eine Reihe von 17 Messungen bei verschiedenen Spannungen zwischen 8000—10000 V. mit Ablenkungen von 1 und 2 cm gab als Mittelwert

$$a = 520;$$

eine zweite Reihe von 20 Messungen bei konstanter Spannung von 9000 V. und verschiedenen Ablenkungen ergab als Mittelwert

$$a = 518.$$

Der Wert dieser Konstanten läßt sich auch aus den Dimensionen der Apparatur annähernd berechnen. Ich habe eine solche Rechnung durchgeführt und für die Konstante a den Wert 480 erhalten. Da bei dieser Rechnung die Streuung des Magnetfeldes außerhalb des Solenoides nicht in Rechnung gezogen worden ist, so ist begreiflich, daß der errechnete Wert kleiner ist als der experimentell gefundene.

Die Eichung überzeugte mich, daß die Meßgenauigkeit dieser Methode für Gleichspannungen ca. 1 Proz. beträgt. Bei Entladungen mit hochfrequenten Spannungen dürfte wohl diese Meßgenauigkeit bedeutend kleiner sein, der Fehler erreicht jedoch auch im schlimmsten Falle keine 5 Proz., wie ich mich bei Spannungsmessungen am Tesla-Transformator bei konstanten Entladungsbedingungen überzeugen konnte.

Messungen am Tesla-Transformator.

Die Entladungseffekte an der Spitze L (Fig. 1) ohne Vakuumrohr, in der Luft, bei Resonanz, waren im Verhältnis zu der Größe des Transformators außerordentlich stark. Die Spitzenentladung bestand dabei aus einem reich verzweigten Funkenast von ca. 50 cm langen Funken.

Die Spannungsmessungen wurden alle bei konstanter Ablenkung 1 cm durchgeführt, wobei stets auf den am wenigsten abgelenkten Teil des Kathodenstrahlfleckes eingestellt worden ist. Da es nicht möglich war, das Vakuumrohr während des Pumpens entsprechend zu erhitzen, so mußten die Elektroden und die Glaswände durch andauerndes Pumpen langsam entgast werden. Damit stieg auch die Härte des Rohres und die davon abhängige Entladungsspannung nur sehr langsam an. Der Druck im Entladungsrohr, gemessen vor jeder einzelnen Entladung am Mac Leodschen Manometer, war stets von der Größenordnung 10^{-5} mm Hg.

Die höchste Entladungsspannung, welche ich bei diesen Versuchen messen konnte, war ca. 400000 Volt, sie entspricht Kathodenstrahlen von ca. 0,87 der Lichtgeschwindigkeit.

Die Höchstleistung des Tesla-Transformators war bei diesen Messungen bei weitem noch nicht erreicht. Die sich an den Zuleitungen zeigenden Büschelentladungen waren nicht länger als nur ca. 10 cm. Ein weiteres Härterwerden des Entladungsrohres vergrößerte zwar die Büschelentladungen an den Zuleitungen, schwächte aber gleichzeitig die Intensität der Entladung im Rohr selbst, ohne auf die Entladungsspannung einen merklichen Einfluß auszuüben. Im Gegenteil schien bei weiterem Pumpen des Rohres die Entladungsspannung abzunehmen. Diese Erscheinung läßt sich folgendermaßen deuten.

Je nach den Spannungen müssen zwei verschiedene Arten von Spitzenentladungen an den Zuleitungen des Tesla-Transformators unterschieden werden. Bei ca. 50000 Volt beginnt an den Zuleitungen ein schwaches gleichmäßiges Glimmen. Dieses Glimmen verstärkt sich nur langsam mit steigender Spannung, indem es auch gleichzeitig an Ausdehnung gewinnt. Bei Spannungen von ca. 250000—350000 Volt, je nach der Form und Größe der Zuleitungen, treten plötzlich scharfe Funkenbüschel auf, die rasch mit der Spannung wachsen und ähnlich wirken, wie eine zum Entladungsrohr parallel geschaltete Funkenstrecke. Sie schwächen die Entladung im Rohr und begrenzen ihre Entladungsspannung. Daraus geht hervor, daß ein weiteres Steigen der Entladungsspannung beim Betrieb mit Tesla-Transformatoren ev. durch eine geeignetere Form der Hochspannungszuleitungen, unter Vermeidung von Spitzen zu erreichen wäre, oder aber die Zuleitungen müßten vollständig in ein anderes Dielektrikum eingebettet werden, welches eine größere Durchschlagsfestigkeit als Luft besitzt.

Zusammenfassung.

Es wurden mittels magnetischer Ablenkung von Kathodenstrahlen in einem Vakuumrohr Spannungsmessungen am Tesla-Transformator ausgeführt, wobei Spannungen bis 400000 V. konstatiert werden konnten.

Warschau, April 1923.

(Eingegangen 5. Mai 1923.)



Temperatur, Licht- und Elektronenemission wechselstromgeglühter Wolframdrähte.

(Auszug aus der Göttinger Dissertation.)

Von Hermann Hunkel.

Die Zahl der Arbeiten, die sich mit dem Temperaturverlauf in wechselstromdurchflossenen Drähten befassen, ist gering, weil diesem Problem seither nur wenig praktische Bedeutung zukam. Neuerdings gewinnt es aber im Zusammenhang mit Versuchen der Lichttelephonie und der Entwicklung der Glühkathodenröhren mit Wechselstromheizung an Interesse.

K. Cranz[1]) behandelte den Temperaturverlauf in wechselstromdurchflossenen Drähten theoretisch mit Hilfe der Gleichung zwischen der dem Draht elektrisch zugeführten und der von ihm wieder abgegebenen bzw. in ihm enthaltenen Energie. Die Integration der linearen Differentialgleichung 1. Ordnung für die Temperatur T liefert das Ergebnis, daß der Temperaturverlauf unter Voraussetzung sinusförmigen Stromes durch eine Sinusfunktion doppelter Frequenz mit einer Phasenverschiebung φ dargestellt wird.

Die Cranzsche Theorie fand H. Ebeling[2]) in einer ausführlichen experimentellen Untersuchung nicht voll bestätigt. Er suchte deshalb seine Versuchsergebnisse durch eine Übertragung der Lichtbogentheorie von H. Th. Simon darzustellen. Im Bereich niedriger Temperaturen gibt seine Theorie die Versuche qualitativ und quantitativ befriedigend wieder, seine Methoden versagen jedoch im Bereich der Glühtemperaturen. Deshalb nahm O. M. Corbino[3]) das Problem bei Glühtemperaturen theoretisch und experimentell wieder auf. Er berücksichtigt den von Ebeling vernachlässigten Energievorrat im Draht und vermeidet im Gegensatz zu Cranz und Ebeling die Annahme bestimmter Abkühlungsgesetze. Mit der Ebelingschen Arbeit gemeinsam ist die Ermittlung des Temperaturverlaufs aus den Widerstandsschwankungen des Drahtes.

An einem Draht von der Wärmekapazität c liege die Spannung $e_0 \cdot \sin \omega t$; es bedeute ferner r_m den mittleren Drahtwiderstand im Glühzustande, α den Temperaturkoeffizienten des Drahtes für Glühtemperaturen, T_m die mittlere Temperatur des Drahtes, ϑ den Unterschied zwischen der Augenblickstemperatur T zur Zeit t und der mittleren Temperatur T_m, Θ den maximalen Wert von ϑ, so gilt nach Corbino die Energiegleichung:

$$c \cdot \frac{dT}{dt} + f(T) = \frac{e_0^2 \sin^2 \omega t}{r_m(1+\alpha\vartheta)}. \qquad (1)$$

1) Zeitschr. f. Math. u. Phys. 34, 92—110, 1889.
2) Diss. Göttingen 1908, Ann. d. Phys. 27, 391, 1908.
3) Diese Zeitschr. 11, 413, 1910.

Die im Zeitdifferential dt vom Draht emittierte Energiemenge ist in dieser Gleichung durch das unbestimmte Symbol $f(T)$ eingeführt. Indem er $f(T_m + \vartheta)$ nach dem Taylorschen Satz entwickelt, gelangt Corbino nach einigen Vernachlässigungen und Umformungen zu der Gleichung:

$$c \cdot \frac{d\vartheta}{dt} + Q \cdot \vartheta = -\frac{e_0^2}{2 r_m} \cdot \cos 2\omega t, \qquad (2)$$

worin Q für den Ausdruck $\alpha \cdot f(T_m) + f'(T_m)$ gesetzt ist. Formal entspricht diese Gleichung der Differentialgleichung für die Stromstärke in einem Wechselstromkreise vom Widerstand Q und der Selbstinduktion c bei sinusförmiger elektromotorischer Kraft, daher wird auch ϑ sinusförmig, jedoch von doppelter Frequenz $2 \cdot \omega$ mit einer Phasenverzögerung φ gegenüber der Leistungsgröße $-\frac{e_0^2}{2 r_m} \cdot \cos 2\omega t$. Der Gleichung (2) genügt daher der Ansatz:

$$\vartheta = \Theta \cdot \cos(2\omega t - \varphi), \qquad (3)$$

wobei die maximale Temperaturamplitude

$$\Theta = -\frac{e_0^2}{2 r_m} \cdot \frac{\cos\varphi}{Q} = -W \frac{\cos\varphi}{Q} = W \frac{\sin\varphi}{2 c\omega} \qquad (4)$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2 c \omega}{Q} \qquad (5)$$

ist.

Corbino versucht seine Theorie auf zwei experimentellen Wegen zu bestätigen, von denen jedoch nur der zweite[1]) einwandfrei erscheint. Mit Hilfe einer Differentialschaltung an der Braunschen Röhre kompensiert er die Oberschwingungen des Heizstromes bis auf die zweite Harmonische und erhält auf dem Fluoreszenzschirm der Röhre die Lissajoussche Figur für die orthogonale Zusammensetzung einer Schwingung mit ihrer zweiten Harmonischen. Er vermag dann qualitativ zu folgern, daß φ nahe gleich $\frac{\pi}{2}$ ist, muß aber nicht weniger als 12 Metallfadenlampen zusammenschalten, um genügend starke Oberschwingungen zu erzielen.

Die Ergebnisse der erwähnten Arbeiten hat Corbino zu einer Bestimmung der spezifischen Wärme des Wolframs und anderer Metalle bei hohen Temperaturen benutzt[2]). Aus seinen dabei gewonnenen Ergebnissen kann man ableiten, daß der Phasenwinkel φ im Mittel zwischen 86 und 88° liegt. Demgegenüber hatte Ebeling in seiner erwähnten Arbeit bei Glühlampentemperaturen den Phasenwinkel 0 und unter-

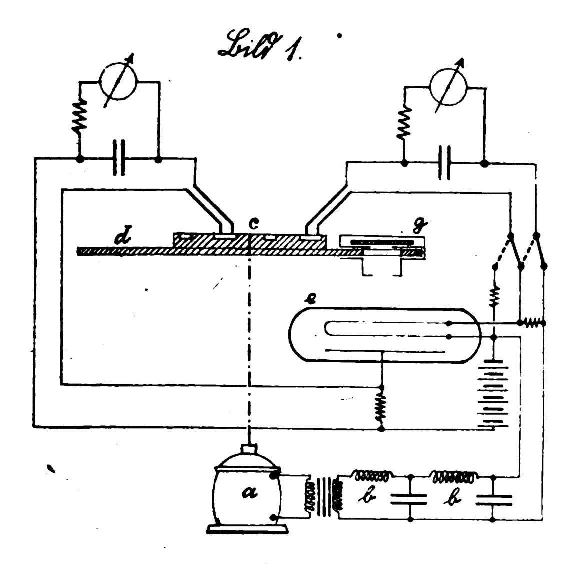
1) Diese Zeitschr. 12, 292, 1911.
2) Diese Zeitschr. 13, 376, 1912.

halb 500° Phasenverschiebungen zwischen 4 und 70° je nach den Versuchsbedingungen gefunden[1]).

Diese anscheinend widersprechenden Ergebnisse gaben Anlaß, Form und Phase des Temperaturverlaufs bei Glühtemperaturen erneut experimentell zu untersuchen. An Stelle der relativ sehr kleinen Widerstandsschwankungen des Drahtes wurden Licht- und Elektronenemission dazu benutzt, deren starke Temperaturabhängigkeit bei reinen Versuchsbedingungen gute Ergebnisse versprach.

An einer zylindrischen, für die Zwecke dieser Untersuchung besonders gebauten Röhre mit achsenparallelen Wolframdrähten von 0,01, 0,02 und 0,03 mm Durchmesser wurden nach dem Joubertschen Verfahren punktweise Strom- und Spannungskurve des Heizstromes und die Elektronenemissionskurve sowie die Lichtemissionskurve auf photographischem Wege gleichzeitig aufgenommen.

Ein Gleichstrom-Wechselstromumformer (*a*) (siehe Bild 1) mit senkrechter Achse und dreh-



barem Ständer diente als Stromquelle. Durch verschiedene Maßnahmen gelang es, die Drehzahl auf weniger als 1 Prom. konstant zu halten. Die nicht sinusförmige Spannungskurve der Maschine wurde nach dem Vorgange K. W. Wagners[2]) durch eine zweigliedrige Kettenleiteranordnung (*b*) von ihren Oberschwingungen vollständig befreit, was oszillographisch geprüft wurde. Die besonders sorgfältig konstruierte Kontaktscheibe (*c*) gestattete die gleichzeitige Aufnahme der Strom- und Spannungskurve und war mit der Sektorenscheibe (*d*) zur Ausblendung der synchronen Lichtphase verschraubt. Die jeweilige relative Einstellung der Kontaktsektorenscheibe auf einen bestimmten Abszissenwert der Periode konnte bei laufender Maschine durch Verdrehung des Ständers längs einer Gradteilung auf dem Maschinensockel vorgenommen werden.

Dicht unter der Sektorenscheibe und in gewissem Abstand über der Röhre (*e*) war ein etwa 2 mm breiter Schlitz mit doppeltem Verschluß angebracht. Das Öffnen und Schließen in passend gewählten Zeitpunkten wurde elektromagnetisch durch ein Pendeluhrwerk besorgt. Dicht über der Sektorenscheibe und über dem erwähnten Schlitz war die in Schienen verschiebbare Kassette (*g*) mit der photographischen Platte gelagert, die durch einen zweiten, schmalen Schlitz belichtet wurde. Die einzelnen Belichtungen ergaben auf der entwickelten Platte etwa 1 mm breite parallele Streifen, deren Abstand bei der Aufnahme an einer Teilung einstellbar war.

Die Kurvenaufnahmen wurden über eine ganze Periode erstreckt und von jeder Kurve durchschnittlich 42 Punkte aufgenommen. Die belichteten Diapositivplatten wurden in genau gleicher Weise entwickelt und fixiert. Die Schwärzung der bis auf die Ränder sehr gleichmäßigen Streifen wurde sorgfältig mit einem Mikrophotometer gemessen. Der Übergang von der mikrophotometrisch gemessenen Opazitäts- oder optischen Durchlässigkeitskurve zur Schwärzungskurve des emittierten Lichtes und dann zum Verlauf der Lichtintensität selber geschah nach dem Schwarzschildschen Schwärzungsgesetze mittels der charakteristischen Schwärzungskurve, deren Ermittelung für die benutzte Plattensorte unter ganz gleichen Bedingungen wie bei den Aufnahmen für jeden Glühdraht so erfolgte, daß die Belichtungszeit der Platte beibehalten, dagegen die Lichtintensität durch Änderung des Abstandes Glühfaden—Platte variiert wurde.

Die Heizstromkurve wurde mit einem harmonischen Analysator in ihre Partialwellen zerlegt.

Nach dem geschilderten Verfahren sind wiederholte Aufnahmen an Fäden von 0,01, 0,02 und 0,03 mm bei den Heizstromfrequenzen 35, 50 und 75 Perioden gemacht worden. Die aus jeder Aufnahme gewonnenen Kurven wurden auf Koordinatenpapier graphisch dargestellt. Bild 2 zeigt beispielsweise eine ver-

1) Die bei Ebeling gegebenen Werte des Phasenwinkels liegen zwischen 2 und 35°. Während Corbino nämlich die Leistungskurve als doppelt frequente Cosinuskurve auffaßt, bezieht Ebeling den Phasenwinkel der Temperatur auf die Leistungskurve als $\sin^2$-Kurve. Wir behalten von jetzt ab die Ebelingsche Auffassung bei, so daß der Maximalwert des Phasenwinkels nicht $\frac{\pi}{2}$ wie bei Corbino, sondern $\frac{\pi}{4}$ beträgt.

2) Arch. f. Elektrotechn. 1919, Heft I/II und Jahrb. f. drahtl. Telegr. u. Teleph. 1920, Heft 4.

kleinerte Aufnahme, die bei 50 Perioden an dem 0,02 mm starken Faden gemacht wurde. Die Herleitung der Temperaturkurve des Glühdrahtes erfolgte dann unter Benutzung der Gesetze der Lichtstrahlung und Elektronenemission auf graphischem Wege. In Bild 2 bedeutet *A A* die Spannungskurve am Glühdraht, *B B* die Heizstromkurve, die zwar mit der Spannung in Phase, der Deutlichkeit halber aber mit 180° Phasenverschiebung eingezeichnet ist, *CC* die Elektronenstromkurve, *DD* die Durchlässigkeitskurve der photographischen Platte, *E E* die aus der Durchlässigkeitskurve konstruierte Emissionskurve der Lichtstrahlung und *FF* die graphisch ermittelte Temperaturkurve. Die graphische Herleitung der Lichtemissions- und Temperaturkurve aus der Durchlässigkeits- und Elektronenstromkurve geschieht in leicht zu übersehender Weise.

Die Richardsonsche Formel der Elektronenemission gibt den zu jedem absoluten Temperaturwert gehörigen Sättigungsstromwert an. Umgekehrt stellt dann die Kurve der Richardsonschen Funktion die Hilfskurve dar, mit welcher aus dem Emissionsstromverlauf der Temperaturverlauf des Glühdrahtes konstruiert werden kann. (Bild 2, Kurve *ab*.) An *ab*

werden die Ordinaten der Kurve *CC* rechtwinklig „gespiegelt" und an der beliebig gezogenen Geraden *cd* rechtwinklig „gebrochen". Die Schnittpunkte dieser gebrochenen Strahlen mit den zugehörigen, nach oben verlängerten Ordinaten der Elektronenstromkurve ergeben die entsprechenden Punkte der Temperaturkurve. In Fig. 2 sind diejenigen Punkte der Temperaturkurve *FF*, die auf den eingezeichneten Ordinaten liegen, in dieser Weise aus der Elektronenstromkurve gefunden. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Elektronenemission dem Temperaturverlauf ohne Phasenverschiebung folgt, eine Voraussetzung, über deren Berechtigung kein Zweifel besteht.

Zur Konstruktion der Lichtemissionskurve aus der ermittelten Durchlässigkeitskurve sind zwei Hilfsfunktionen nötig, nämlich die charakteristische Schwärzungskurve *ef* der photographischen Platte und die logarithmische Kurve *ik* (Schwarzschildsches Schwärzungsgesetz). Die Ordinaten von *DD* werden nacheinander an *ef*, der Geraden *gh* und an *ik* gespiegelt und an *lm* gebrochen.

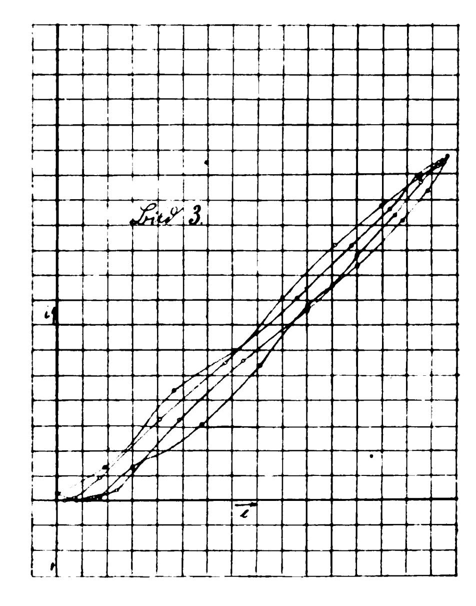
Zur Konstruktion der Temperaturkurve aus der Lichtemissionskurve stehen zwei Wege offen: 1. mit Hilfe des für Wolfram entsprechend modifizierten Stefanschen Gesetzes, 2. aus der Durchlässigkeitskurve unter Benutzung der sogenannten Wannerschen Funktion. Man kann also die Kurve *EE* an der Kurve der fünften Potenz *no* spiegeln und an der Geraden *pq* brechen, da der Exponent im Stefanschen Strahlungsgesetz für Wolfram ähnlich wie für Platin zu fast genau 5 bestimmt ist. In Fig. 2 sind alle diejenigen Punkte der Temperaturkurve *EE*, die nicht auf den eingezeichneten Ordinaten liegen, in dieser Weise konstruiert. Auch hier ist die Voraussetzung gemacht, daß die Lichtemission der Temperatur ohne Phasenverzögerung folgt. Man sieht, daß beide vollkommen unabhängig voneinander gefundenen Punktgruppen der Temperaturkurve recht genau in den gleichen Kurvenzug hineinfallen, wenn man nur durch passende Neigung der Geraden *cd* und der Geraden *pq* für gleiche Amplituden gesorgt hat.

Diese Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der zur Bestimmung des Temperaturverlaufs angewandten Methoden.

Nach einem bekannten Satze ist der Logarithmus der Intensität J einer Wellenlänge eine lineare Funktion des reziproken Wertes der absoluten Emissionstemperatur T. Dieser Satz läßt sich auf einen ganzen Spektralbereich ausdehnen, wenn dieser in seiner Zusammensetzung bei allen Messungen konstant bleibt. Das ist aber bei dem benutzten photographisch wirksamen Spektralbereich der Fall. Die photographische Intensität des Spektralbereichs kann der Einfachheit halber auf die Wellenlänge der maximalen Wirkung 455 $\mu\mu$ konzentriert gedacht werden. Zeichnet man die Wannersche Funktion dieser Wellenlänge statt in der $\log J : \frac{1}{T}$-Ebene in der $\log J : T$-Ebene, so wird aus der Geraden eine sehr flache gleichseitige Hyperbel, an deren Stelle für nicht zu große Temperaturbereiche in sehr guter Annäherung eine Gerade gesetzt werden kann. Es ergibt sich also, daß die Temperaturkurve proportional der logarithmierten Intensitätskurve ist. Zur Konstruktion der Temperaturkurve aus der Durchlässigkeitskurve *DD* ist also nur nötig, die Ordinaten der Kurve *DD* an der charakteristischen Plattenschwärzungskurve *ef* zu spiegeln und an der Geraden *rs* zu brechen, um ebenfalls die Temperaturkurve zu erhalten.

Auch dieser Weg führt unter Voraussetzung gleicher Amplituden zu dem vorher ermittelten Temperaturverlauf. Zum Vergleich sind noch die Kurve der vierten Potenz *tu* und die Gerade *vw* eingezeichnet, mit deren Hilfe aus der Intensitätskurve *EE* der Verlauf der „schwarzen" Drahttemperatur gefunden werden kann.

Aus den aufgenommenen Strom- und Spannungswerten wurde ferner die dynamische Charakteristik des Glühdrahtes, d. h. die Funktion $i = f(c)$ gezeichnet, die Ebeling zur Bestimmung des Temperaturverlaufs benutzt hat (Bild 3).



Der Raumersparnis halber sind beide Hälften der Charakteristik in den gleichen Quadranten gezeichnet. Es ist augenfällig, daß wegen der Oberwellen des Heizstromes aus der dynamischen

Aufnahme	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Drahtstärke in mm	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03
$c \times 10^6$	1,575	6,301	14,18	1,575	6,301	14,18	1,575	6,301	14,18
ω	220	220	220	314	314	314	471	471	471
W_{Watt}	1,28	1,82	2,40	1,30	1,82	2,57	1,34	1,82	2,54
T_m	2160	1940	1925	2190	1940	2030	2190	1940	2010
Θ	185	66	38	131	46	29	90	31	19
$2 \times \Theta$ in Proz. von T_m	17,2	6,8	4,0	12,0	4,7	2,9	8,2	3,2	1,9

Charakteristik nur qualitative Schlüsse auf den Temperaturverlauf gezogen werden können.

Den besprochenen graphischen Darstellungen lassen sich dann ohne weiteres die folgenden Feststellungen entnehmen. Spannungs- und Stromkurve sind in Phase. Die Stromkurve ist durch Oberschwingungen verzerrt. Wie die harmonische Analyse ergibt, treten im wesentlichen die dritte und fünfte Harmonische auf, deren Amplituden indessen nur etwa 7,2 Proz. bzw. 3,9 Proz. der maximalen Amplitude der Grundschwingung erreichen. Die Amplituden der gradzahligen Oberschwingungen betragen etwa 1 Proz. und darunter, liegen also noch innerhalb der Meßfehler. Mit dem Auftreten geradzahliger Oberschwingungen ist auch das Vorhandensein einer Gleichstromkomponente im Glühdraht gegeben, deren Größe etwa $^1/_2$ Proz. der Amplitude der Grundschwingung ausmacht. Diese Gleichstromkomponente beruht aber nicht auf einer Gleichrichtwirkung des Glühdrahtes, sondern rührt daher, daß der Anodenstrom in der einen Phasenhälfte des Heizstromes sich zu diesem addiert, in der anderen sich von ihm subtrahiert. Die von Corbino[1]) beobachtete Gleichrichtwirkung an Glühlampen beruht ohne Zweifel auf einem Irrtum.

Aus der Art der Krümmung der dynamischen Charakteristik (Fig. 3) läßt sich mit einiger Sicherheit die Lage der ausgezeichneten Widerstands- bzw. Temperaturwerte ermitteln, die sich mit den Maximal- und Minimalwerten der aus Licht- und Elektronenemission abgeleiteten Temperaturkurve decken. Die Abweichungen des Heizstromes von der Sinusform kommen auch in der Elektronenstromkurve deutlich zum Ausdruck. Der Form nach ist die Elektronenstromkurve eine glatte periodische Kurve mit flachen, verbreiterten Wellentälern und erhöhten Wellenbergen. Die Phasenverschiebung gegenüber Strom und Spannung beträgt 45° bzw. 90° in bezug auf die doppelt frequent aufgefaßte Leistungskurve. Genau von gleichem Charakter

1) Diese Zeitschr. **12**, 292, 1911.

sind die Opazitäts- und Lichtemissionskurven. Ihre Phase stimmt bei sämtlichen Aufnahmen mit der Phase des Elektronenstromes vollkommen überein.

Die aus Elektronen- und Lichtemissionskurve vollständig unabhängig voneinander konstruierten Temperaturkurven erweisen sich als völlig identisch, sind in erster Annäherung, wie es die verschiedenen Theorien verlangen, sinusförmig, während der Phasenwinkel mit Corbinos Ergebnissen gut übereinstimmt.

Bei Änderung der Heizstromfrequenz wurde bei allen untersuchten Drahtstärken übereinstimmend festgestellt, daß der Phasenwinkel innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler keine Änderung erleidet, während die Amplituden der Temperatur, der Licht- und Elektronenemission mit steigender Frequenz rasch abnehmen.

Der Übergang von dünneren zu dickeren Wolframfäden bewirkte ebenfalls eine rasche Abnahme der Amplituden, während wiederum der Phasenwinkel innerhalb der Fehlergrenzen erhalten blieb (vgl. vorstehende Tabelle). Da die Relativkurven dieser Arbeit zunächst nur bestimmte Aussagen über die Größe des Phasenwinkels zulassen, war zum Vergleich der Amplituden des Temperaturverlaufs unter den verschiedenen Versuchsbedingungen die genäherte absolute Bestimmung der mittleren Temperatur T_m nötig. Sie wurde auf Grund der Arbeiten von Pirani[1]) und Corbino[2]) aus dem mittleren Widerstand des Wolframglühdrahtes berechnet. Die Maximalamplituden des Temperaturverlaufs berechnen sich nach Corbino aus der mittleren verbrauchten Leistung W, der Wärmekapazität c, die sich aus der spezifischen Wärme (für konstantes Volumen) und der Masse ergibt, und der Frequenz ω zu

$$\Theta = -\frac{W}{2\,c\,\omega}\,.$$

Die Ergebnisse zeigt vorstehende Tabelle.

1) Diese Zeitschr. **13**, 753, 1912; **12**, 301, 1911.
2) Diese Zeitschr. **13**, 375, 1912.

Zur Prüfung der Corbinoschen Formel für die maximale Temperaturamplitude wurden mit Hilfe des Richardsonschen Gesetzes $T_m - \Theta$ und $T_m + \Theta$ aus dem Minimal- und Maximalwert des Elektronenstromes bestimmt, die sich selber wiederum aus einer Eichung der Versuchsanordnung ergaben. Rechnung und Messung waren in befriedigender Übereinstimmung. Mit Hilfe der mitgeteilten mittleren Glühtemperaturen und maximalen Temperaturschwankungen lassen sich die Schwankungen der Lichtintensität aus dem Strahlungsgesetz einfach errechnen.

Zusammenfassung.

Das Problem des Temperaturverlaufs in wechselstromdurchflossenen Drähten wird an Hand der wichtigsten darüber erschienenen Arbeiten besprochen. An Stelle der in früheren Arbeiten (Ebeling, Corbino) benutzten Methode, den Temperaturverlauf aus den Widerstandsschwankungen der Drähte zu ermitteln, wird in der vorliegenden Arbeit der Temperaturverlauf in wechselstromgeglühten Wolframdrähten im Hochvakuum aus dem Verlauf der Licht- und Elektronenemission bestimmt. Auf beiden Wegen ergibt sich genau die gleiche Temperaturkurve, die im wesentlichen sinusförmig und in der Phase um fast genau $\frac{\pi}{4}$ gegen die Leistungskurve des Heizstromes nacheilend verschoben ist. Änderungen der Fadenstärke und Frequenz bleiben unter den gewählten Versuchsbedingungen und der erzielten Meßgenauigkeit auf den Phasenwinkel ohne merklichen Einfluß. Theorie und experimentelle Ergebnisse Corbinos werden in der Hauptsache bestätigt.

Die vorstehende Arbeit ging aus dem Institut für Angewandte Elektrizität in Göttingen hervor. Herrn Prof. Dr. M. Reich bin ich für die Anregung und Förderung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

(Eingegangen 12. Mai 1923.)

Eine Methode zur Beobachtung schwacher Absorptionslinien.

Von E. Madelung und R. Götze.

(Institut für theoretische Physik Frankfurt a. M.)

Erzeugt man mit Hilfe eines Interferometers ein System von Interferenzstreifen und entwirft dieses auf dem Spalt eines Spektroskopes, so sieht man bekanntlich das Spektrum von dunkeln Streifen durchzogen. Den Abstand dieser Streifen kann man beliebig variieren. Stellt man den Spalt in die Nähe des „schwarzen" Interferenzstreifens, so werden die Streifen sehr breit, in der Mitte desselben ist das Spektrum in seiner ganzen Ausdehnung verdunkelt. Der Verdunkelungsgrad ist dabei von den spezifischen Eigenschaften des Interferometers sowie von der Spaltweite abhängig.

Schaltet man nun in den einen Strahlengang des Interferometers eine selektiv absorbierende Substanz ein, so erscheint in denjenigen Teilen des Spektrums, in denen das Licht des einen der beiden interferierenden Strahlenbündel mehr oder weniger geschwächt worden ist, die Intensität der Interferenzen vermindert; oder wenn Absorptionslinien vorhanden sind, erscheinen diese in den hellen Interferenzstreifen dunkel, in den dunkeln Interferenzstreifen hell. Im Spezialfall der oben erwähnten vollständigen Verdunkelung des Spektrums muß das Absorptionsspektrum umgekehrt erscheinen, d. h. als helle Linien auf dunklem Grund.

Diese Umkehrung eines Absorptionsspektrums scheint uns aus folgenden Gründen praktisch anwendbar zu sein. Eine sehr schmale Absorptionslinie, oder eine solche, in der nur eine geringe Verdunkelung stattfindet, ist sowohl aus physiologischen wie technischen Gründen äußerst schwer erkennbar. Sie erfordert entweder ein sehr hohes Auflösungsvermögen des Spektralapparates oder photometrische Methoden von sehr hoher Empfindlichkeit. Bei dem umgekehrten Spektrum liegen die Verhältnisse viel günstiger; eine helle Linie auf dunklem Grunde ist auch bei beliebiger Feinheit derselben immer zu erkennen. Bei einer schwachen Absorptionslinie ist das Intensitätsverhältnis zwischen Innen und Außen bei der üblichen Anordnung in der Gegend von 1, bei der Umkehrung aber theoretisch unendlich.

Ehe wir an die praktische Erprobung dieses Gedankens gingen, stellten wir folgende Erwägungen an: Es ist wünschenswert, daß die Interferenzstreifen so dunkel wie irgendmöglich seien. Um dies zu erreichen, muß die Intensität der beiden interferierenden Strahlenbündel vollkommen gleich sein. Diese Forderung ist bei den meisten Interferometern nur unvollkommen erfüllt. Auch das Michelsonsche Interferometer erfüllt in der üblichen Anordnung diese Bedingung nicht vollständig, da der eine der beiden Strahlen eine größere Anzahl von Übergangsflächen Glas/Luft zu passieren hat. Wir haben deshalb eine etwas geänderte Konstruktion desselben verwandt, die unten beschrieben ist. Es mußte auf leichte Justierbarkeit und aus finanziellen Gründen auf eine sehr

einfache Art des Interferometers Gewicht gelegt werden. Die erste Anforderung erfüllt z. B. ein Jaminsches Interferometer[1]) Zeißscher Konstruktion, das uns freundlicherweise von Herrn Dieterici in Kiel, dem wir zu großem Dank verpflichtet sind, leihweise zur Verfügung gestellt war, insofern nicht, als die beiden Oberflächen der Glasplatten naturgemäß starr miteinander verbunden sind.

Zu berücksichtigen ist ferner, daß, wenn man absorbierende Gase untersuchen will, die wohl in erster Linie in Frage kommen, nicht bloß die Absorption, sondern auch die Dispersion der in den beiden Strahlengängen befindlichen Gase (im zweiten normalerweise Luft von Atmosphärendruck) verschieden ist. Eine vollständige Verdunkelung des ganzen Spektrums kann deswegen nicht erreichbar sein. Außerdem muß in der Nähe der Absorptionslinien, wo gleichzeitig Dispersionsanomalien auftreten, auch durch diese Aufhellung oder Verdunkelung erzeugt werden. Wenn diese auch zunächst einen Fehler in die Bestimmung z. B. der Breite der Absorptionslinie bringen würden, so müssen sie andererseits den eigentlichen Zweck, d. h. das leichtere Erkennen solcher Stellen, unterstützen.

Schließlich zeigt folgende Überlegung, daß auch bei nicht idealer Ausführung gewisse Vorteile erwartet werden dürfen. Wir stellen im folgenden vier typische vorkommende Fälle durch die Figur dar:

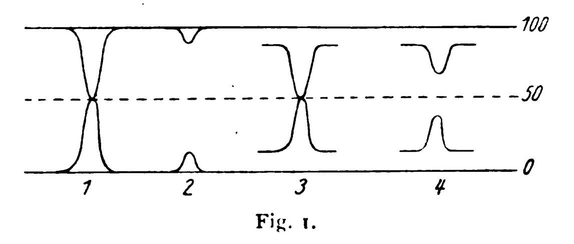


Fig. 1.

Fall 1: Es liege eine Linie vor, in deren Mitte die Absorption vollständig sei („schwarze Absorptionslinie"). Die Apparatur sei ideal, d. h.: die Interferenzstreifen seien von vollkommener Schwärze. Die Intensität des Spektrums ohne Absorption sei als 100 bezeichnet. Man beobachtet dann in einem hellen Interferenzstreifen eine Absorptionslinie von der Intensität 50 auf einem Grunde von der Intensität 100, in einem dunklen Interferenzstreifen eine helle Linie von der Intensität 50 auf schwarzem Grunde. Die Beobachtungsverhältnisse im dunkeln Streifen sind also sicher besser als ohne Interferometer, diejenigen im hellen aber offensichtlich schlechter.

Die folgenden Fälle sind mit wenigen Worten zu erläutern:

Fall 2: Absorption bis zu 20 Proz., ideale Anordnung. Im dunkeln Interferenzstreifen erscheint eine helle Linie von der Intensität 10 auf schwarzem Grunde.

Fall 3: Schwarze Absorptionslinie, Apparatur nicht ideal, z. B. Helligkeit der dunkeln Interferenzstreifen = 10, der hellen = 90. Man beobachtet im dunkeln Streifen eine helle Linie von der Intensität 50 auf einem Grunde von der Intensität 10.

Fall 4: Absorption bis zu 20 Proz., nicht ideale Anordnung, man beobachtet im dunkeln Streifen eine helle Linie von der Intensität ca. 30 auf einem Grunde von der Intensität 10. Auch hier ist noch der Vorteil deutlich, denn man erhält ein Intensitätsverhältnis 3 : 1 mit der Anordnung gegen 8 : 10 bei dem üblichen Verfahren.

Experimentelles.

Die Versuche, die nur den Zweck haben konnten, die Richtigkeit der vorstehenden Überlegungen zu prüfen und höchstens als Vorarbeiten zu einer leider zurzeit undurchführbaren praktischen Verwertung der Methode betrachtet werden dürfen, wurden mit einem selbstgebauten Interferometer angestellt.

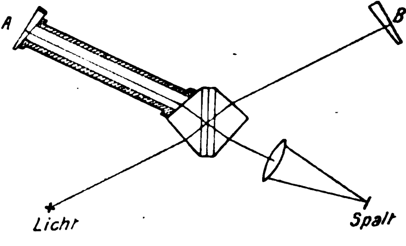


Fig. 2.

Das parallel gemachte Licht einer Bogenlampe trat zunächst in einen Glaskörper ein, welcher aus zwei rechtwinkligen Glasprismen bestand, die mit ihrer Hypotenuse aufeinander gelegt sind; eine der beiden Hypotenusen war halbdurchlässig versilbert und der optische Kontakt durch Zedernholzöl vermittelt. Die halbversilberte Fläche sollte vollkommen eben sein. Da unsere Prismen diese Bedingung nicht streng erfüllten, haben wir zwei vorhandene gut ebene Platten, wie die Fig. 2 zeigt, auf die Hypotenusenflächen gelegt und sind wie oben gesagt, verfahren. Das Licht tritt durch die eine Kathodenfläche ein und zerteilt sich in bekannter Weise in zwei Strahlen. Diese werden

1) Die Versuche mit dem Jamin führte Herr Dr. H. Bartels, jetzt in Stuttgart, aus.

durch die zwei Spiegel A und B zurückgeworfen und erzeugen wie bei Michelson Interferenzstreifen. Im Gegensatz zu Michelson ist diese Anordnung vollkommen symmetrisch und, was heute nicht unwesentlich ist, auch billiger herzustellen. Ferner ist keine Gelegenheit zu störenden Nebenbildern sowie Reflexen gegeben, wenn man es vermeidet, die Strahlen genau senkrecht zu den Kathetenflächen verlaufen zu lassen. An Stelle der üblicherweise oberflächenversilberten Spiegel verwendeten wir schwach keilförmige rückseitig versilberte Spiegel. Diese gewähren erstens den Vorteil, daß sie viel leichter zu versilbern und zu erhalten sind, zweitens ermöglichen sie die Verwendung eines unmittelbar an sie und an den Hauptglaskörper gekitteten Absorptionsrohres, so daß das Zwischenschalten weiterer Glasplatten fortfiel. Das Ganze war auf eine Schieferplatte montiert und mit den nötigen sehr einfachen Justiervorrichtungen versehen. Die Interferenzstreifen wurden mit einer Linse auf dem Spalt eines Spektralapparates entworfen.

Es mag kurz erwähnt werden, daß die Justierung eines derartigen Interferometers durch das Spektroskop selbst sehr erleichtert ist. Vorteilhaft ist es zunächst, ein Taschenspektroskop zu verwenden. Man sieht dann, wenn nicht ganz grobe Justierungsfehler vorliegen, das Gesichtsfeld von schwarzen Streifen durchzogen, die man systematisch breiter werden läßt und parallel zum Spalt richtet.

Erprobt wurde die Methode an Stickoxyd. Es ergab sich, daß die theoretischen Erwartungen mit den Beobachtungen übereinstimmten. Die Umkehrung trat, wie erwartet ein und die Einzelheiten waren vielfach besser im umgekehrten als im normalen Spektrum zu erkennen. Wir sind aber bei den geringen uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht in der Lage zu entscheiden, ob der Gewinn dem Aufwande entspricht. Speziell ist es für uns bei der vorhandenen Montierung unmöglich, das umgekehrte Spektrum zu photographieren und somit genauer zu durchforschen. Wir hoffen, daß ein anderer, der im Besitze größerer experimenteller Hilfsmittel ist, die Idee nutzbringend verwenden kann.

Wir benutzen diese Gelegenheit, der Firma Dr. Steeg & Reuter in Homburg für ihre Unterstützung bei der Beschaffung der nötigen Gläser unseren Dank zu sagen.

(Eingegangen 23. Mai 1923.)

Über eine quantitative Beziehung beim normalen Kathodenfall von Glimmentladungen.

Von Hermann Schüler.

In der nebenstehenden Figur sind die Voltzahlen des normalen Kathodenfalles bei Glimm-

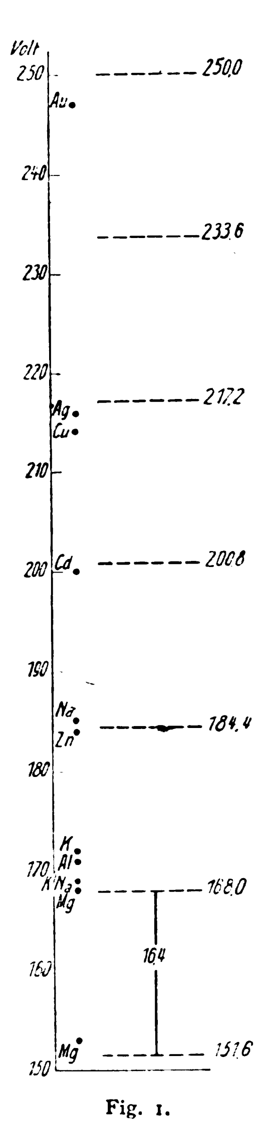


Fig. 1.

entladungen in H_2, wie sie von Rottgardt[1]) und Mey[2]) und für Mg von Warburg[3]) gefunden wurden, als Ordinaten aufgetragen. Man sieht, daß die Werte sich an einzelnen Stellen häufen und daß diese Häufungsstellen eine bestimmte mittlere Voltdifferenz voneinander haben. Zieht man nämlich Parallelen im Abstande 16,4 Volt (Ionisierungsspannung des H_2 nach

1) Rottgardt, Ann. d. Phys. **33**, 1161, 1910.
2) Mey, Ann. d. Phys. **11**, 127, 1903.
3) Warburg, Ann. d. Phys. **40**, 1, 1890, **31**, 545, 1887.

Franck[1]), korrigiert 16,4 ± 0,25 — die Grundparallele, von der aus die anderen berechnet worden sind, ist bei 168 Volt (*Mg*) gezogen —, so zeigt sich, wenn man die den Kathodenfallwerten und der Ionisierungsspannung anhaftenden möglichen Fehler im Auge behält, daß die 11 eingetragenen Werte in der Nähe solcher gestrichelten Parallelen liegen. Die zu der Gruppe *Cu*, *Ag*, *Au* gehörigen Voltzahlen liegen unter diesen Parallelen, haben aber untereinander wieder die Differenz 32 ∾ 2×16,4.

Beim *Mg* (vgl. Figur) liegen 2 Werte (153 und 168 Volt) vor, die sich um 15 Volt unterscheiden und damit das gleiche aussagen, was der Verfasser[2]) an *Al* in *He* fand: Daß der normale Kathodenfall nicht bloß von Element zu Element zu variieren braucht, sondern daß er auch in der gleichen Versuchsröhre bei einem Element verschieden auftreten kann. So betrug z. B. am Anfang einer Messung an *Al* in *He* der Potentialwert 185 Volt (*He* sehr sauber), eine Spur O_2 setzte den Wert sofort auf ∾ 150 Volt herab, der mit dem langsamen Verschwinden des O_2 sich allmählich auf 131 Volt einstellte. Bewirkt das O_2 nun eine Oxydation der *Al*-Kathode, so würde dieser Befund mit den in der Figur dargestellten Erscheinungen identisch sein, und es wäre das erste Mal *Al* in *He* und dann *Al*-Oxyd in *He* gemessen worden. Warburg (l. c.) hat auf den großen Einfluß geringer O_2-Mengen auf den normalen Kathodenfall zuerst hingewiesen. Ob diese Erklärung die wirklichen Verhältnisse trifft, das läßt sich noch nicht definitiv entscheiden.

Daß auch bei den Elementen der höheren Gruppen des periodischen Systems eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auftritt, läßt Fig. 2 erkennen.

Als Ordinate sind die Werte der normalen Kathodenfälle in Volt aufgetragen, wie sie Rottgardt (l. c.[3])) in seiner Arbeit angibt. Zieht man im Abstande 13,53 Volt, der Ionisierungsspannung des *H*-Atoms, Parallelen zur Abszisse — als Grundlinie ist 198 Volt *Fe* angenommen —, so beobachtet man auch in dieser Figur, daß die Kathodenfallwerte immer ganz in der Nähe der gestrichelten Linien liegen. In Anbetracht der möglichen Beobachtungsfehler ist die Übereinstimmung eine gute zu nennen. Während also in Fig. 1 die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems immer um 16,4 Volt differieren, d. h. Ionisierungsspannung des *H*-Atoms + Dissoziationsarbeit, unterscheiden sich die Elemente der höheren Gruppen des periodischen Systems nur um die Ionisierungsarbeit des *H*-Atoms.

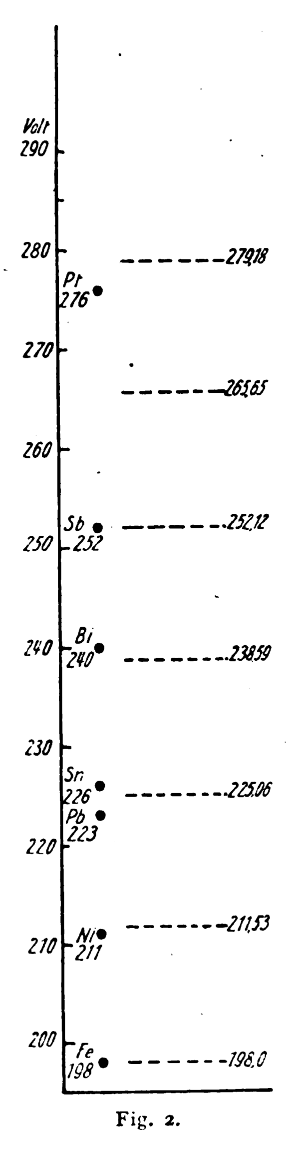


Fig. 2.

1) Franck, Zeitschr. f. Phys. 11, 160, 1922.

2) Schüler, diese Zeitschr. 22, 264, 1922. In der genannten Arbeit ist an 2 Stellen ein sinnentstellender Fehler zu berichtigen: Es handelt sich dort um eine Hypothese über den Aufbau der normalen Kathodengefälle aus den Ionisierungsspannungen und einer Zahl *X*, die das Verhältnis der im Glimmlicht in Frage kommenden freien Weglänge der Elektronen zu der entsprechenden freien Weglänge der positiven Ionen, nicht der Gasmoleküle darstellt. Außerdem sind die theoretischen Werte infolge der nach Francks neuen Angaben korrigierten Ionisierungsspannungen um 0—4 Volt zu ändern, wodurch die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zum Teil etwas schlechter, zum Teil besser wird. Über einen sehr gut möglichen Zusammenhang zwischen dieser Hypothese und der in dieser Arbeit dargelegten Gesetzmäßigkeit wird später berichtet werden.

3) Zusammenhängende Meßreihen mit so vielen Zahlenwerten liegen sonst in der Literatur nicht vor. Da es sich hier um die Differenzen der Kathodenfallwerte handelt, so sind die an derselben Apparatur unter den gleichen Gesichtspunkten gefundenen Werte die zuverlässigsten. Die Werte von Warburg (l. c), die vielleicht noch in Frage kommen könnten, sind nicht an frischen Metalloberflächen beobachtet und außerdem nur bis auf 5 Volt genau angegeben.

Tabelle.

N_2

	*) *Ca* 157			
58,3 [	*Ba* 157		*Mg* 188] 31	*Na* 178]
	Sr 157	58,3		*Al* 179]] 29
	Zn 216 }	∾ 2×30,0		25,5 [[*Mg* 207]
	Cd 213			[*Cu* 208]
	Sn 216	Mittel 215,3		[*Ag* 233
	Fe 215			[*Au* 233
	Co 216			
	Pt 216 }			

*) Bräuer, Dissertation, Berlin 1912. Die übrigen Werte sind den gleichen Arbeiten wie die H_2-Werte (l. c.) entnommen.

Von einer Diskussion der physikalischen Vorgänge, die diesen Gesetzmäßigkeiten zugrunde liegen, sei hier abgesehen. Es sei nur wieder festgestellt, daß der normale Kathodenfall sich aus den Ionisierungsspannungen des Gases aufzubauen scheint und daß, obwohl spezielle Metallkonstanten keine primäre Rolle spielen, doch das Metall irgendeinen Einfluß auf die Glimmentladung zu haben scheint.

Die Gesetzmäßigkeit, die hier beim H_2 zum Ausdruck kommt, ist auch beim *He* und N_2 andeutungsweise vorhanden, so treten bei den Messungen in N_2 von Rottgardt (l. c.) mehrmals Differenzen von Ionisierungsspannungen auf (Franck, l. c. 17,05, 24,7, 30,0 Volt korrigiert), siehe obige Tabelle.

Beim *He* finden die an *Al* erhaltenen normalen Kathodenfallwerte 141 Volt, gemessen von Defregger, und 164, gemessen von Watson[1]), eine Deutungsmöglichkeit. Die Differenz beträgt 23 Volt; die in Frage kommende Ionisierungsspannung des *He* ist 24,47 Volt (Franck, l. c.). Daß diese Gesetzmäßigkeit nicht die einzige ist, die die Vorgänge im normalen Kathodenfall beherrscht, darauf weist bereits der Umstand hin, daß sich sowohl beim H_2 wie beim N_2 bereits 2 Wertegruppen erkennen lassen und daß die Werte im *He* diese einfache Gesetzmäßigkeit nicht ohne weiteres aufweisen. Aus den Figuren und der Tabelle ersieht man noch, daß die Elemente der gleichen Kolonne des periodischen Systems bei den verschiedenen Gasen ihre Stellung zueinander ändern können, so beim

H_2		während beim N_2	
Cu	214 }	*Cu*	208
Ag	216 }	*Ag*	233 }
Au	247	*Au*	233 }

Betrachtet man 2 normale Kathodengefälle, z. B. in H_2 an *Zn* 184 und an *Cd* 200 Volt, so kann infolge seiner höheren Voltgeschwindigkeit das einzelne primäre Elektron bei der Entladung mit *Cd*-Elektroden mehr Kanalstrahlen erzeugen als ein Elektron bei der Entladung mit *Zn*-Elektroden; daher wird das Verhältnis der bei einem bestimmten Strom durch einen bestimmten Querschnitt gehenden primär an der Kathode ausgelösten Elektronen zum Gesamtstrom beim *Zn* größer als beim *Cd*; oder wenn man die Kanalstrahlen als die Ursache der an der Kathode ausgelösten Elektronen betrachten will, so entsprechen einer bestimmten Anzahl ausgelöster Elektronen beim *Cd* mehr ankommende positive Ionen als beim *Zn*.

1) Handbuch der Radiologie, III. Bd., S. 202.

Tübingen, 16. Mai 1923.

(Eingegangen 20. Mai 1923.)

Beweis, daß ein mechanisches Normalsystem im allgemeinen quasi-ergodisch ist.

Von Enrico Fermi.

§ 1. Es sei ein mechanisches System gegeben; Γ sei sein Phasenraum, in dem die Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_n$ und die zugehörigen Momente $p_1, p_2, \ldots, p_n$ durch einen Punkt dargestellt sind. Die von einem Punkt P_0 von Γ ausgehende Bahn des darstellenden Punktes wird völlig auf der durch P_0 gehende Energiefläche laufen. Wir wollen beweisen, daß im allgemeinen diese Kurve unendlich nah an jeden Punkt der Energiefläche herankommt, d. h. daß unser System quasi-ergodisch[1]) ist. Genauer gesagt, wollen wir folgendes beweisen.

1) Bekanntlich würde das System ergodisch heißen, wenn die Bahn durch alle Punkte der Energiefläche gehen würde. Es sei hier erwähnt, daß Rosenthal (Ann. d. Phys. 42, 179, 1913) und Plancherel (Ann. d. Phys. 42, 1061, 1913) bewiesen haben, daß es keine ergodischen Systeme geben kann.

Es seien auf einer Energiefläche E zwei beliebig kleine Gebiete gegeben, die, falls die Oberfläche aus mehreren Stücken besteht, auf demselben Stück liegen müssen, so daß es möglich ist, sie durch eine ganz auf E laufende Linie zu verbinden. Ich behaupte, daß es im allgemeinen Bahnen gibt, die durch beide Gebiete gehen.

Um den Beweis durchzuführen, wollen wir zuerst einen Poincaréschen Satz verallgemeinern.

§ 2. Poincaré[1]) hat nämlich bewiesen, daß ein kanonisches Normalsystem im allgemeinen, außer dem Energieintegral $F = $ konst. keine weiteren analytischen, eindeutigen, von der Zeit unabhängigen Integrale besitzen kann. Geometrisch bedeutet das, daß es im Phasenraum Γ, außer den Energieflächen $F =$ konst keine andere Oberflächen familie gibt, mit der Eigenschaft, daß die Bahn des darstellenden Punktes immer auf derselben Oberfläche verläuft, auf der ihr Anfangspunkt liegt. Wir wollen diesen Satz verallgemeinern, indem wir beweisen werden, daß es außer den $F =$ konst. nicht nur keine weitere Oberflächen familie, sondern überhaupt keine weitere Oberfläche mit der Eigenschaft gibt, daß alle von einem ihrer Punkte ausgehende Bahnen immer auf der Oberfläche bleiben. Wir werden nämlich beweisen, daß, wenn eine analytische eindeutige Fläche diese Eigenschaft besitzt, sie im allgemeinen nur mit einer der $F =$ konst. zusammenfallen kann, und zwar sobald $n > 2$ ist.

§ 3. Weil unser mechanisches System normal ist, können wir statt der $q_1, q_2, \ldots, q_n, p_1, p_2, \ldots, p_n$, neue Koordinaten $y_1, y_2, \ldots, y_n, x_1, x_2, \ldots, x_n$ einführen, so daß folgendes gelte:

1. Die Energie F ist von der Zeit unabhängig.
2. Außer den Koordinaten x, y, enthält F auch einen Parameter μ, und ist nach Potenzen desselben für hinreichend kleine Werte von μ entwickelbar, so daß:
$$F = F_0 + \mu F_1 + \mu^2 F_2 + \ldots \tag{1}$$
wo die F_i Funktionen der y und der x darstellen.
3. Die Lage des Systems, und daher auch F und die F_i, hängen nur periodisch (mit der Periode 2π) von den $x_1, x_2, \ldots, x_n$ ab.
4. F_0 ist von den x unabhängig.

Nehmen wir also an, daß die Oberfläche S, mit der Gleichung $\Phi(x, y, \mu) = 0$, die am Ende des § 2 besprochene Eigenschaft habe, und daß Φ analytisch, eindeutig, und in den x periodisch sei. Die Lage von S hängt von μ ab, was wir durch die Schreibweise S_μ bezeichnen werden.

[1]) H. Poincaré, Méth. nouv. de la mécanique céleste, Vol. 1. C. 5.

Wir können Φ nach Potenzen von μ entwickeln, und schreiben:
$$\Phi = \Phi_0 + \mu \Phi_1 + \mu^2 \Phi_2 + \ldots \tag{2}$$
wo die Φ_i Funktionen der x und der y darstellen.

Wir bemerken aber, daß, wenn wir die Lage von S_μ für alle Werte von μ kennen, dadurch die Φ_i nicht völlig bestimmt sind. Und zwar, wenn wir S_μ für alle μ kennen, können wir z. B. y_1 folgendermaßen darstellen:
$$y_1 = f_0 + \mu f_1 + \mu^2 f_2 + \ldots,$$
wo die f_i bekannte Funktionen von $y_2, \ldots, y_n, x_1, x_2, \ldots, x_n$ sind. Setzen wir in Φ diesen Ausdruck statt y_1, so muß Φ identisch verschwinden. Wir können aber Φ nach Potenzen von μ entwickeln, und wir finden endlich:
$$\Phi_{y_1 = f_0 + \mu f_1 + \ldots} = [\Phi_0] + \mu\left[f_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1} + \Phi_1\right] + $$
$$+ \mu^2\left[\frac{f_1^2}{2}\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y_1^2} + f_2 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1} + f_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_1} + \Phi_2\right] + \ldots = 0,$$
wo die Ausdrücke in eckiger Klammer für $y_1 = f_0$, d. h. auf der Oberfläche S_0 zu berechnen sind. Sämtliche Koeffizienten der Potenzen von μ müssen verschwinden; und so finden wir für die Φ_i folgende Bedingungen:
$$[\Phi_0] = 0,$$
$$[\Phi_1] = -f_1\left[\frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1}\right],$$
$$[\Phi_2] = -\frac{f_1^2}{2}\left[\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y_1^2}\right] - f_2\left[\frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1}\right] - f_1\left[\frac{\partial \Phi_1}{\partial y_1}\right].$$
— — — — — — — — — — — —
— — — — — — — — — — — —

Wegen der ersten dieser Bedingungen, muß Φ_0 auf S_0 verschwinden. Wählen wir Φ_0 außerhalb S_0 ganz willkürlich, so wird dadurch Φ_1 auf S_0 durch die 2. Bedingung bestimmt, und bleibt außerhalb S_0 ganz willkürlich. Nachdem wir Φ_1 außerhalb S_0 beliebig gewählt haben, wird Φ_2 auf S_0 durch die 3. Bedingung bestimmt usw.

Ich behaupte jetzt, daß man Φ_0 immer von den x unabhängig wählen kann. Dafür genügt es zu beweisen, daß alle Punkte, die mit einem Punkte von S_0 die y-Koordinaten gemeinsam haben, ebenfalls zu S_0 gehören.

Ist nun P_0 ein Punkt von S_0, so muß S_0 die ganze Bahn des Systems für $\mu = 0$, die von P_0 ausgeht, enthalten. Weil aber F_0 die x nicht enthält, so haben alle Punkte dieser Bahn dieselben y-Werte wie P_0, während die x lineare Funktionen der Zeit sind. Im n-dimensionalen Raum der x ist die Bahn also eine Gerade. Wegen der vorausgesetzten Periodizitätseigenschaften der x können wir aber sämtliche

Punkte dieser Gerade in einen Würfel von der Seite 2π zurückführen. Dieser Würfel wird bekanntlich dicht mit Punkten erfüllt sein, wenn keine lineare ganzzahlige Beziehung zwischen

$$\frac{\partial F_0}{\partial y_1}, \frac{\partial F_0}{\partial y_2}, \ldots, \frac{\partial F_0}{\partial y_n}$$

besteht. Wir können nun immer annehmen, daß keine Beziehung wie:

$$m_1 \frac{\partial F_0}{\partial y_1} + m_2 \frac{\partial F_0}{\partial y_2} + \ldots + m_n \frac{\partial F_0}{\partial y_n} = 0 \quad (3)$$

identisch besteht, d. h. daß das ungestörte System nicht entartet ist. Würde nun Gl. (3) identisch auf S_0 gelten, so würde (3) eine Folge von $\Phi_0 = 0$ sein, und wir könnten daher, wegen der Willkürlichkeit von Φ_0, immer

$$\Phi_0 = \sum_i m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i}$$

setzen, woraus, wie behauptet, folgen würde, daß Φ_0 die x nicht enthält.

Ist keine Gleichung wie (3) auf S_0 identisch erfüllt, so ist im allgemeinen der Würfel dicht mit Punkten erfüllt, die zu S_0 gehören, und er muß daher in S_0 enthalten sein; also ist auch in diesem Falle der Beweis geliefert.

§ 4. Die Eigenschaft von S_μ läßt sich analytisch dadurch ausdrücken, daß die Gleichung[1])

$$[F, \Phi] = 0 \quad (4)$$

eine Folge der anderen

$$\Phi = 0 \quad (5)$$

ist. Wir können daher aus Gl. (5) z. B. y_1 als Funktion von $y_2, \ldots, y_n, x_1, x_2, \ldots, x_n, \mu$ finden, den gefundenen Wert in (4) setzen, und nach Potenzen von μ entwickeln. Dann müssen die Koeffizienten sämtlicher Potenzen von μ identisch verschwinden. Nun ist aber identisch $[F_0, \Phi_0] = 0$, weil F_0, so wie Φ_0, die x nicht enthält. Das erste Glied der Entwicklung von (4) ist daher $\mu([F_0, \Phi_1] + [F_1, \Phi_0])$, berechnet auf S_0. Auf S_0 muß also sein:

$$[F_0, \Phi_1] + [F_1, \Phi_0] = 0. \quad (6)$$

Aus den Periodizitätseigenschaften von F_1 und Φ_1 geht hervor, daß wir

$$\Phi_1 = \sum_m A_m e^{\Theta_m}; \; F_1 = \sum_m B_m e^{\Theta_m}$$

setzen können, wo A_m und B_m Funktionen der y darstellen, θ_m eine Abkürzung für

$$i(m_1 x_1 + m_2 x_2 + \ldots + m_n x_n)$$

ist, und m statt der n Indizes $(m_1, m_2, \ldots, m_n)$ geschrieben ist. Gl. (6) wird jetzt, nach einer einfachen Rechnung:

$$\sum_m e^{\Theta_m}\left(A_m \sum_i m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i} - B_m \sum_i m_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_i}\right) = 0.$$

Diese Gleichung soll gelten, wenn wir z. B. statt y_1, den aus der Gleichung

$$\Phi_0(y_1, y_2, \ldots, y_n) = 0$$

gefundenen Wert setzen. Auf S_0 müssen also sämtliche Koeffizienten von e^{Θ_m} verschwinden, d. h.:

$$A_m \sum_i m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i} = B_m \sum_i m_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_i}; \quad (7)$$

hieraus folgt, daß, wenn in einem Punkte von S_0 $\sum m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i} = 0$ ist, auch $\sum m_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_i} = 0$ sein muß, weil im allgemeinen[1]) $B_m \neq 0$ ist.

Jetzt müssen wir unterscheiden, ob die Anzahl der Freiheitsgrade = oder > 2 ist. Ist $n = 2$, so kann es wohl eintreten, daß S_0 die Gleichung $\frac{\omega_2}{\omega_1} - \alpha = 0$ habe, wo wir $\omega_i = \frac{\partial F_0}{\partial x_i}$ gesetzt haben, und α eine beliebige irrationale Zahl darstellt. Dann ist es nicht möglich, zwei ganze Zahlen m_1 und m_2 zu finden, so daß $m_1\omega_1 + m_2\omega_2 = 0$, in einem Punkte von S_0 erfüllt sei; dann können wir auf S_0 setzen:

$$A_m = \frac{B_m}{m_1\omega_1 + m_2\omega_2} \sum_i m_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_i},$$

weil der Nenner immer $\neq 0$ ist; wählen wir die A_m außerhalb S_0 willkürlich, so ist Φ_1 bestimmt; und es läßt sich leicht einsehen, daß ein ähnliches Verfahren mindestens formal zur Bestimmung von $\Phi_2, \Phi_3, \ldots$ führen würde. Es bliebe noch die Frage der Konvergenz der so erhaltenen Reihen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß für hinreichend schnell mit wachsenden m verschwindende B_m, und eventuell für besondere Werte von α die Reihen wirklich konvergieren. Hieraus sieht man, daß es im Falle $n = 2$ im allgemeinen nicht ausgeschlossen ist, daß außer den Energieflächen noch weitere, eventuell unendlich viele, Oberflächen gebe, mit der am Ende des § 2 besprochenen Eigenschaft.

§ 5. Anders steht es im Falle $n > 2$. Wir wollen z. B. $n = 3$ voraussetzen; unsere Schlußweise ist aber auch für $n = 4, 5, \ldots$ gültig.

Von den drei Verhältnissen $\frac{\omega_2}{\omega_1}, \frac{\omega_3}{\omega_1}, \frac{\omega_3}{\omega_2}$ kann im allgemeinen höchstens eines auf S_0 konstant

1) Für die Eigenschaften des hier benutzten Symbols $[F, \Phi]$ siehe Poincaré, l. c. $[F, \Phi]$ ist eine Abkürzung für den Ausdruck:

$$\sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial y_i}\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{\partial F}{\partial x_i}\frac{\partial \Phi}{\partial y_i}\right).$$

1) Es könnte wohl geschehen, daß auf S_0 eine der $B_m = 0$ wäre. Das würde aber, wie leicht ersichtlich, das Folgende nicht beeinflussen. Über diesen Punkt siehe auch Poincaré, l. c.

sein, so daß wir immer annehmen dürfen, daß z. B. $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ und $\frac{\omega_3}{\omega_1}$ auf S_0 nicht konstant sind. Dann ist S_0 dicht mit Punkten besetzt, für die z. B. $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ rationale Werte hat; in irgendeinem solcher Punkte kann man zwei ganze Zahlen finden, für die $m_1\omega_1 + m_2\omega_2 = 0$. Dann ist in demselben Punkte auch $m_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1} + m_2 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_2} = 0$; und daher:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_2} \Big/ \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1}.$$

Da nun diese Gleichung in unendlich vielen, dicht auf S_0 verteilten Punkten gilt, so ist sie gewiß auf S_0 identisch befriedigt. In gleicher Weise beweist man, daß auch die Gleichung

$$\omega_3 : \omega_1 = \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_3} : \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_1}$$

auf S_0 identisch gilt. Also sind auf S_0 die partiellen Ableitungen von Φ_0 nach den y_i, denen von F_0 proportional. Das kann aber nur dann geschehen, wenn $\Phi_0 = 0$ eine der $F_0 = \text{konst.}$, sagen wir $F_0 = -c_0$, ist. Daher können wir, wegen der Willkürlichkeit von Φ_0 außerhalb S_0, im ganzen Raum $\Phi_0 = F_0 + c_0$ setzen. Jetzt, da S_0 so bestimmt ist, kann im allgemeinen kein Ausdruck wie $\sum m_i \frac{\partial F_0}{\partial x_i}$ auf S_0 identisch verschwinden, wenn nur nicht $m_1 = m_2 = \cdots = m_n = 0$ ist. Auf S_0 können wir daher Gl. (7) durch $\sum m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i} = \sum m_i \frac{\partial \Phi_0}{\partial y_i}$ dividieren, und wir finden $A_m = B_m$, wenn nicht alle $m_i = 0$ sind. Hieraus folgt, daß auf S_0 die Differenz $\Phi_1 - F_1$ von den $x_1, x_2, \ldots, x_n$ nicht abhängen kann; und weil wir Φ_1 außerhalb S_0 beliebig wählen können, so können wir im ganzen Raume setzen:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1(x, y) &= F_1(x, y) + f_1(y_1, \ldots, y_n), \\ \Phi_0(y) &= F_0(y) + c_0. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

§ 6. Wir wollen nun annehmen, für ein gewisses r bewiesen zu haben, daß im ganzen Raum:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_r &= F_r + f_r(y_1, \ldots, y_n), \\ \Phi_{r-1} &= F_{r-1} + c_{r-1}, \\ &- - - - - - - - - \\ \Phi_1 &= F_1 + c_1, \\ \Phi_0 &= F_0 + c_0, \end{aligned}\right| \quad (9)$$

ich behaupte, daß dann ähnliche Gleichungen auch für $r+1$ gelten. Da nun für $r = 1$ die (9) in die (8) übergehen, so wird es damit bewiesen sein, daß für irgendwelches r immer $\Phi_r - F_r = \text{konst}$ ist. Daher kann die S_μ für irgendwelches μ nur mit einer Energiefläche zusammenfallen.

Aus den (9) folgt, daß die ersten $r+1$ Glieder der Entwicklung von (4) identisch verschwinden, und der Koeffizient von μ^{r+1} wird einfach:

$$\left.\begin{aligned} &[F_0, \Phi_{r+1}] + [F_1, f_r] + [F_{r+1}, F_0] = \\ &= [F_0, \Phi_{r+1} - F_{r+1}] - [f_r, F_1]. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Dieser Ausdruck muß auf S_0 verschwinden. Behandeln wir nun diese Gleichung genau so wie Gl. (6), so finden wir, daß auf S_0 die partiellen Ableitungen von f_r, denen von F_0 proportional sind; da nun F_0 auf S_0 konstant ist, so muß auch f_r es sein; weil aber f_r außerhalb S_0 beliebig ist, so können wir im ganzen Raum f_r einer Konstante c_r gleich setzen.

Jetzt wird (10) einfach $[F_0, \Phi_{r+1} - F_{r+1}] = 0$; setzen wir:

$$\Phi_{r+1} - F_{r+1} = \sum_m C_m e^{\Theta_m},$$

so wird es auf S_0:

$$\sum_m e^{\Theta_m} C_m \sum_i m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i} = 0,$$

d. h. es müssen sämtliche Koeffizienten von e^{Θ_m} verschwinden. $\sum_i m_i \frac{\partial F_0}{\partial y_i}$ kann im allgemeinen nur dann auf S_0 identisch verschwinden, wenn $m_1 = m_2 = \cdots = m_n = 0$; so daß nur $C_{0,0,\ldots,0} \neq 0$ sein kann. Setzen wir jetzt:

$$C_{0,0,\ldots,0} = f_{r+1}(y_1, \ldots, y_n),$$

so wird es auf S_0:

$$\Phi_{r+1} = F_{r+1} + f_{r+1}(y_1, \ldots, y_n).$$

Diese Gleichung können wir aber, wegen der Willkürlichkeit von Φ_{r+1} außerhalb S_0, auf den ganzen Raum ausdehnen. Und damit ist der Beweis vollständig erbracht.

§ 7. Wir sind jetzt imstande, durch eine einfache geometrische Überlegung zu beweisen, daß ein mechanisches Normalsystem im allgemeinen quasi-ergodisch ist. Ehe wir weiter gehen, wollen wir aber die Bedingungen[1]) zusammenstellen, unter denen der verallgemeinerte Poincarésche Satz gültig ist:

1. Die Zahl der Freiheitsgrade muß > 2 sein.
2. Das ungestörte System darf nicht entartet sein.
3. Aus keiner Gleichung wie z. B. $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \text{konst.}$ darf identisch eine ähnliche, wie z. B. $\frac{\omega_4}{\omega_3} = \text{konst.}$ folgen.

1) Eigentlich sind diese Bedingungen für die Gültigkeit des Beweises hinreichend, aber nicht notwendig. Es wäre auch leicht, aus dem Beweise die für seine Gültigkeit wirklich nötigen Bedingungen zu finden.

4. Auf keiner Fläche $F_0 =$ konst. darf $\sum_i m_i \omega_i$ identisch verschwinden, wenn nicht
$$m_1 = m_2 = \ldots = m_n = 0.$$
5. Auf keiner der $F_0 =$ konst. darf im allgemeinen aus $\sum_i m_i \omega_i = 0$ auch $B_m = 0$ folgen.

§ 8. Wir wollen jetzt wieder unser System durch die q und die p definieren. Sei σ ein beliebiges Gebiet auf einer Energiefläche E, und σ' das von den durch σ gehenden Bahnen besetzte Gebiet von E. Ich behaupte, daß σ' das ganze mit σ zusammenhängende Stück von E bedeckt. Wäre das nicht der Fall, so nennen wir σ'' das übrige Gebiet des mit σ zusammenhängenden Stückes von E, und S die Trennungsfläche von σ' und σ''. Nun kann keine Bahn des Systems, die einen Punkt P' von σ' enthält, auch einen Punkt P'' von σ'' enthalten. Denn sonst würde der repräsentative Punkt, der zur Zeit 0 in P' ist, z. B. zur Zeit t in P'' sein; wegen der Kontinuität der Lösungen der mechanischen Gleichungen kann man dann aber ein hinreichend kleines, ganz in σ' enthaltenes Gebiet η' um P' finden, so daß alle seine Punkte zur Zeit t sich in einem um P'' gelegenes, ganz in σ'' enthaltenes Gebiet η'' befinden. Durch η' gehen aber gewiß auch Bahnen, die durch σ gehen; die würden nun auch durch η'' gehen, und daher kann η'' nicht ganz in σ'' liegen.

Sei jetzt P ein auf S gelegener Punkt, P' und P'' zwei in σ' bzw. σ'' liegende Punkte. Nach Verlauf der Zeit t seien $P, P' P''$ bzw. in P_1, P_1', P_2'' angekommen; P_1', P_1'' werden bzw. in σ', σ'' liegen. Lassen wir nun P' und P'' an P unendlich nah kommen, so werden auch P_1' und P_1'', wegen der Kontinuität, P_1 zustreben; sie müssen aber immer in σ' bzw. σ'' bleiben, und das kann nur dann geschehen, wenn P_1 auf der Trennungsfläche σ liegt. Hieraus folgt, daß jede durch einen beliebigen Punkt P von S hindurchgehende Bahn ganz auf S liegt. Wir wissen aber, daß es außer den Energieflächen im allgemeinen keine solche Flächen[1]) gibt. Im allgemeinen muß daher σ' das ganze mit σ zusammenhängende Stück von E bedecken.

§ 9. Es seien nun σ und σ^* zwei auf demselben Stück von E gelegene, beliebig kleine Gebiete. Die durch σ gehenden Bahnen werden, wie bewiesen, das ganze Stück von E bedecken, und daher auch σ^*. Es gibt also gewiß Bahnen, die durch beide Gebiete hindurchgehen, d. h. das System ist quasi-ergodisch.

1) Anm. b. d. Korr.: Natürlich muß man für diese Flächen die im vorigen benutzten Regularitätseigenschaften annehmen.

Göttingen, im April 1923.

(Eingegangen 19. Mai 1923.)

Erwiderung auf H. Reichenbach.

Von Hugo Dingler.

Die Diskussionen über die Probleme, die in dem gegen meine Kritik an der Relativitätstheorie gerichteten Aufsatze von H. Reichenbach behandelt werden, haben solche Breite gewonnen, daß sie kaum in einigen kurzen Sätzen wesentlich gefördert werden können. Ich möchte daher hier nur darauf verweisen, daß die Diskussion mit Reichenbach an anderer Stelle von mir weitergeführt wurde und wird. Auf einen Teil der Reichenbachschen Einwände bin ich eingegangen in meiner kleinen Schrift: „Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip"[1]), auf einen anderen Teil derselben (ohne speziell darauf hinzuweisen) in meiner Abhandlung „Das Problem des absoluten Raumes in historisch-kritischer Behandlung" (Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik" **19**, 165—214, 1922)[2]) sowie in der eben in Druck befindlichen 2. völlig neubearbeiteten Auflage meiner „Grundlagen der Physik"[3]).

1) Leipzig, Hirzel, 1922.
2) Auch selbständig erschienen Leipzig, Hirzel, 1923. Hier wird auch das in „Grundlagen der Physik" gegebene Beispiel zur Erläuterung des Verhältnisses von träger und schwerer Masse korrigiert. Die Lösung, welche meine auch dort dargelegte Exhaustionstheorie für dieses Problem bietet und die schon in „Gr. d. Ph." angedeutet war, wird hier näher ausgeführt (l. c. p. 199ff. — p. 35ff.).
3) Berlin u. Leipzig, de Gruyter & Cie.

(Eingegangen 5. Juni 1923.)

Lichtelektrische Ströme von hundert Ampère?

Von Walter Dällenbach u. Gerhard Jahn.

Die Herren Schenkel und Schottky behaupten in einer Veröffentlichung „Über die Beteiligung des metallenen Gehäuses an den Entladungsvorgängen in Großgleichrichtern"[1]) lichtelektrische Ströme bis 100 Amp. gemessen zu haben. Die Tatsachen sind die folgenden:

Das eiserne Gehäuse eines Großgleichrichters nimmt im Betrieb eine gegenüber der isolierten Kathode ungefähr 10 Volt höhere Gleichspannung an. Schaltet man wie in Fig. 1 zwischen Gehäuse und Kathode eine von positiven zu negativen Werten regulierbare Gleichspannung E, so wird das Gehäuse, je nachdem E größer oder kleiner ist als die Spannung von ungefähr 10 Volt, die sich bei „Gehäuse frei" einstellt, zur Anode oder zur Kathode einer Entladung. Die Stromspannungscharakteristik dieser Ent-

1) Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern, II. Bd. (1922), S. 252.



ladung hängt vom Gleichrichterstrom J_g als Parameter ab. Die Fig. 2 zeigt eine von den Herren Schenkel und Schottky angegebene Schar von Charakteristiken und ist im wesentlichen eine Wiederholung der Fig. 4 ihrer Veröffentlichung.

Die Kurvenschar zeigt zunächst, daß bei ihrer Anordnung die Spannung, welche bei

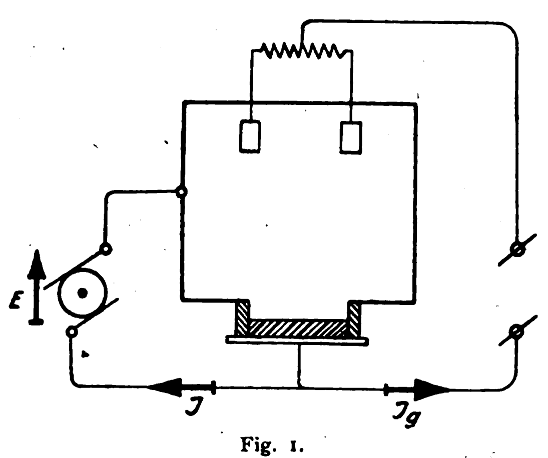


Fig. 1.

„Gehäuse frei", also $J = 0$ sich einstellt, mit dem Gleichrichterstrom J_g wächst. Steigert man E über diesen Wert hinaus, so nimmt J rapid zu. Das Gehäuse wird ebenso wie die normalen Anoden des Gleichrichters Anode einer Bogenentladung, deren Kathode das Quecksilberbad ist. Läßt man umgekehrt E von $J = 0$ an abnehmen und geht schließlich zu negativen Werten über, so stellt sich schon

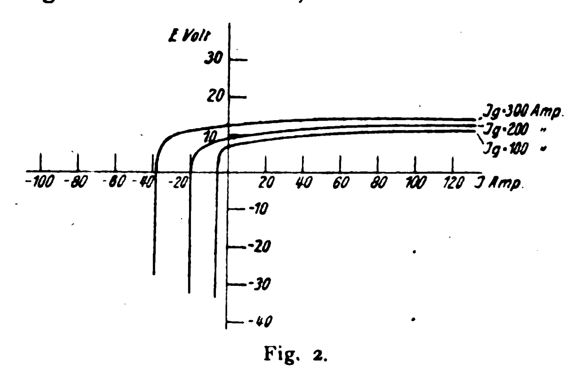


Fig. 2.

nach einer Spannungsabnahme von wenigen Volt ein negativer Strom ein, der den Charakter eines Sättigungsstromes hat, also bei weiterer Abnahme der Spannung völlig unverändert seinen Wert beibehält. Die Herren Schenkel und Schottky haben diesen Strom allerdings nicht zu niedrigeren Spannungswerten als — 30 bis — 40 Volt verfolgen können, da bei diesen Spannungen die Entladung in einen Lichtbogen umschlug, der, wie wohl die Beobachtung durch die Schaugläser des Zylinders ergeben hat, am Gehäuse einen Kathodenfleck bildete. Dieser Sättigungsstrom wächst mit J_g stärker als proportional, nach den Kurven Fig. 2 der zitierten Veröffentlichung ungefähr quadratisch, wie das in Fig. 3 für eine von den Herren Schenkel

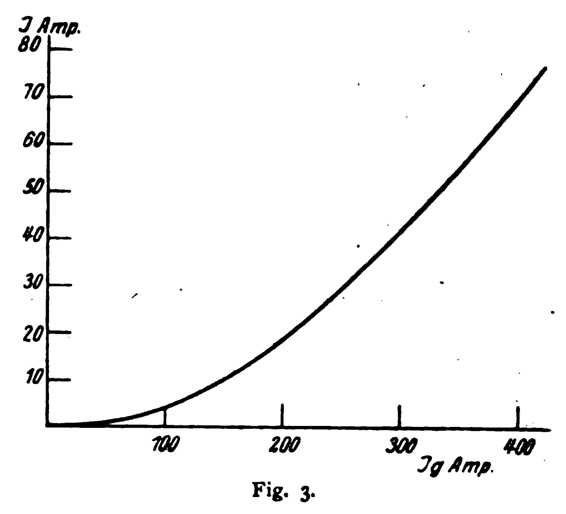


Fig. 3.

und Schottky benutzte Gleichrichtertype wiedergegeben ist.

Die Vorstellungen, die man sich machen kann über die Vorgänge im elektrischen Lichtbogen, sind leider noch wenig gegründet. Die Versuche von Franck und Hertz und die große Zahl von Arbeiten, welche daran anknüpfen, so entscheidend neue Gesichtspunkte und Einsichten wir ihnen verdanken, für die Vorgänge im Lichtbogen, etwa des Quecksilberdampfgleichrichters bedeuten sie erst einen Anfang. Wir wissen nichts mit den Resultaten dieser Arbeiten an Strenge Vergleichbares über die Elementarvorgänge der Ionisation und Rekombination bei hohen Temperaturen, bei hohen Stromdichten und in so komplizierten Gasgemischen, wie die Gase und Dämpfe im Zylinder eines Großgleichrichters sie vorstellen. Zum mindesten scheint es problematisch im Lichtbogen eines Quecksilberdampfgleichrichters mit der aus Elektronenstoßversuchen nach Franck und Hertz ermittelten Ionisationsspannung reinen Quecksilberdampfes zu rechnen, wie das die Herren Schenkel und Schottky tun. Aber wenn man zum qualitativen Verständnis der Kurvenscharen der Fig. 2 annimmt, wie das bisher meistens geschehen ist, der Lichtbogen bestehe aus einem Dissoziationsgleichgewicht von Elektronen und positiven Ionen, in dem die Prozesse der Ionisation, Rekombination und Diffusion an die Wände sich die Wage halten, so liegt die Vermutung nahe, der Gehäusestrom J komme im positiven,



anodischen Teil der Charakteristik dadurch zustande, daß das Gehäuse dem Lichtbogen mehr Elektronen als positive Ionen, im negativen kathodischen Teil aber mehr positive Ionen als Elektronen entzieht. Elektronen und positive Ionen unterscheiden sich für einen solchen durch ein elektrisches Feld beeinflußten Diffusionsvorgang eigentlich nur in ihrer Beweglichkeit, und man wird erwarten, daß dann die zwei Äste der Charakteristik, wenn auch graduell verschieden, so doch qualitativ ähnlich verlaufen werden. Nun ist das, wie ein Blick auf die Fig. 2 zeigt, auch nicht annähernd der Fall. Vom positiven anodischen Teil könnte man sich wohl denken, daß er darauf zurückzuführen ist, daß das Gehäuse dem Lichtbogen in vermehrtem Maße Elektronen, in vermindertem Maße positive Ionen entzieht, aber der negative, kathodische Ast, wo die Stromstärke in scharfem Umbiegen unabhängig von der Spannung wird, ist unter einem solchen Bilde nicht zu verstehen. In diesem Dilemma kommen die Herren Schenkel und Schottky zu der Auffassung, die negativen Sättigungsströme seien lichtelektrische Ströme. Sie hätten also nach ihren Beobachtungen bei ca. 400 Amp. Gleichrichterstrom lichtelektrische Ströme von nahezu 100 Amp. gemessen. Sie anerkennen allerdings, daß der stärker als proportionale, fast quadratische Anstieg dieses lichtelektrischen Stromes mit dem Gleichrichterstrom nicht recht zu verstehen ist. Denn wegen der Konstanz des Lichtbogenabfalles ist der Zylinderverlust und vermutlich dann auch die entwickelte Lichtenergie der Stromstärke proportional. Ferner finden sie die Ausbeute des vermuteten lichtelektrischen Vorganges ungewöhnlich hoch, ohne an Hand von zuverlässigen Absolutmessungen des lichtelektrischen Effektes eine zahlenmäßige Abschätzung vorzunehmen.

Die Ausbeute ist in der Tat eine ungewöhnliche, denn rechnen wir, daß bei 400 Amp. Gleichrichterstrom 10 Volt des Spannungsabfalles in ausgebeutete Lichtenergie umgesetzt werden, so ergäbe das nach ihren Messungen einen lichtelektrischen Effekt von 100 Amp. pro 4000 Watt oder gleich $4,19/40 = 1/10$ Coulomb pro cal. absorbierte Lichtenergie. Nun haben z. B. Pohl und Pringsheim für Photoeffekt an Kalium-Amalgamen[1]) höchstens $11 \cdot 10^{-4}$ Coulomb pro cal. absorbierte Lichtenergie und für selektiven Photoeffekt an empfindlichen Natriumzellen[2]) für die ergiebigste Wellenlänge von 365 $\mu\mu$ $150 \cdot 10^{-4}$ Coulomb pro cal. absorbierte Lichtenergie gemessen. Es scheint daher geboten, eine andere als die lichtelektrische Deutung dieses sogenannten Sättigungsstromes zu versuchen.

Der eine von uns hat vor ca. einem Jahr die kathodische Charakteristik einer Elektrode aufgenommen, in deren Nähe ein Quecksilberlichtbogen vorbeistrich. Er hat ganz ähnliche Kurven erhalten, wie die der Herren Schenkel und Schottky in Fig. 2. Zuerst vom Potential der stromlosen Elektrode mit nur wenig abnehmender Spannung ein sehr rascher Anstieg des Stromes, dann in einem Knie ein scharfes Umbiegen der Charakteristik zu einem Sättigungsstrome, der unabhängig von der Spannung erhalten blieb. Das letztere war allerdings bei diesen Versuchen nicht streng der Fall, denn es zeigte sich, daß bei negativen Spannungen von einigen Hundert Volt eine, wenn auch schwache, so doch mit der negativen Spannung wachsende Zunahme des sogenannten Sättigungsstromes deutlich zu erkennen war. Die Erklärung dieses Verlaufes der Charakteristik, welche wir damals angenommen haben, ist am besten an den Kurven der Fig. 4 zu erläutern. Sie sind an einem Großgleichrichter aufgenommen.

Zwischen einer Eisenanode und der Quecksilberkathode brennt ein Gleichstromlichtbogen der sogenannte Hauptlichtbogen der Stromstärke J_g. Er führt in der Nähe einer Hilfselektrode vorbei. Fig. 4 zeigt die Stromspannungscharakteristik der hier allein inter-

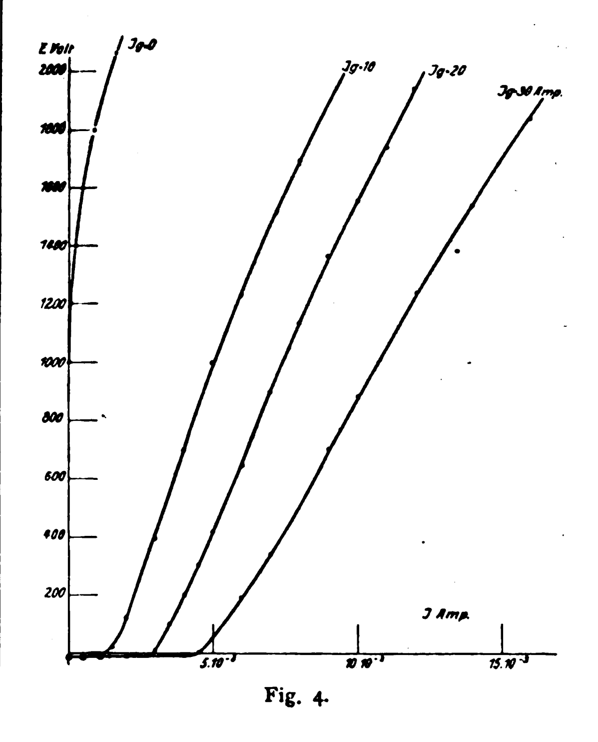


Fig. 4.

1) Verhandlungen der Deutschen Phys. Ges. 15, 431, 1913.

2) Verhandlungen der Deutschen Phys. Ges. 15, 173, 1913.

essierenden kathodischen Entladung dieser Hilfselektrode bei Stromstärken des Hauptlichtbogens von 0, 10, 20, 30 Amp. Fig. 5 ist eine Ver-

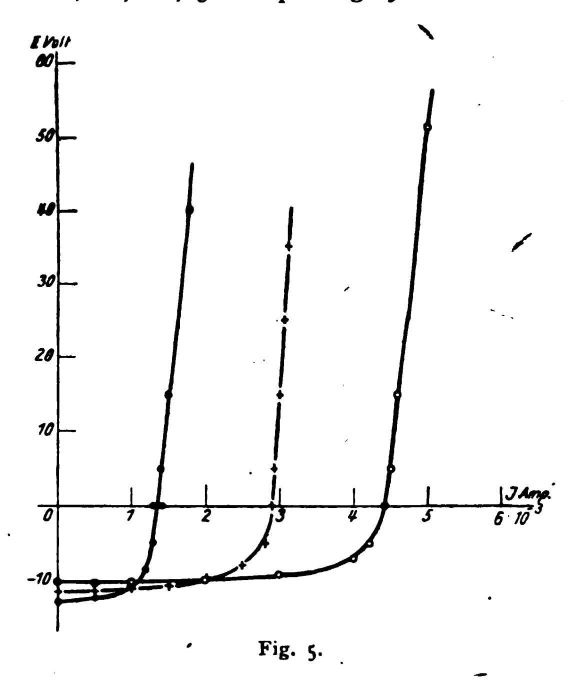


Fig. 5.

größerung des Verlaufes in der Nähe der Stromachse. In beiden Bildern sind gegenüber Fig. 2 die Vorzeichen der Achsenrichtungen umgekehrt, da uns ja nur die kathodische Entladung interessiert. Im Text bedienen wir uns einer entsprechend veränderten Ausdrucksweise. Auch hier, wie das mit den erstgenannten Versuchen übereinstimmt, zunächst ein rascher Anstieg der Stromstärke mit der Spannung und bei einer verhältnismäßig noch kleinen Spannung von wenigen Volt ein scharfes Umbiegen der Charakteristik zu einem viel steileren Verlauf, der bei höheren Spannungen sich immer mehr nach höheren Stromwerten hin krümmt. Die Kurve für $J_g = 0$ ist offenbar die Charakteristik der gewöhnlichen, selbständigen Glimmentladung. Sie setzt mit dem Funkenpotential, im vorliegenden Fall ca. 1000 Volt, ein. Brennt ein Hauptlichtbogen z. B. von 30 Amp., so entzieht ihm die Hilfselektrode mit allmählich steigender Spannung in vermehrtem Maße positive Ionen, in vermindertem Maße Elektronen. Dies ist der Vorgang bis zum Umbiegen der Charakteristik nach oben. Es wäre nun offenbar nicht richtig, anzunehmen, daß vom Knie an die Entladung zu einer selbständigen wird, weil ihre Charakteristik mehr oder weniger analog verläuft, wie die der selbständigen Glimmentladung $J_g = 0$. Denn schaltet man kurz oberhalb des Knies J_g plötzlich ab, so verschwindet natürlich die ganze Entladung. Dagegen wird es richtig sein zu vermuten, daß mit dem scharfen Umbiegen der Charakteristik der **Mechanismus** der selbständigen Glimmentladung einsetzt, also Kathodenstrahlauslösung, Aufbau einer mit der Stromstärke wachsenden Raumladung vor der Kathode, Kathodenfall. Die Glimmentladung der vom Knie ansteigenden Charakteristik ist also ein Zwitterding zwischen einer rein unselbständigen Entladung und einer selbständigen Glimmentladung. Unselbständig insofern, als sie nur unter Fremdionenzufuhr bestehen, selbständig aber insofern, als vor der Elektrode ein Kathodenfall von über 1000 Volt auftreten kann, mit offenbar demselben Mechanismus, wie bei der selbständigen Glimmentladung. Denn liegt die Spannung über der Grenze, von der an eine selbständige Glimmentladung einsetzt, so geht die Zwitterentladung kontinuierlich in diese über, falls man die Fremdionenzufuhr allmählich bis gegen Null hin abnehmen läßt. Solche gemischt unselbständig-selbständige Entladungen sind ja gut bekannt und in jedem Lehrbuch über Ionentheorie findet man eine Kurve, die darstellt, wie etwa mit dem Einsetzen der Stoßionisation der Sättigungsstrom einer durch Röntgenstrahlen erzeugten Fremdionisation mit wachsender Spannung plötzlich wieder ansteigt und über das Funkenpotential einmündet in die Charakteristik der selbständigen Glimmentladung. In diesem bekannten Beispiel ist allerdings das Einsetzen des Mechanismus der selbständigen Entladung verbunden mit einem starken Anwachsen der Stromstärke, während in unserem Fall gerade das Umgekehrte eintritt; aber das kommt nur daher, weil in dem Schulbeispiel in der Regel im Verhältnis zur Glimmstromstärke sehr kleine Fremdionenströme angewendet werden, während hier ein Fall vorliegt, wo der Fremdionenstrom viel größer oder doch von derselben Größenordnung ist, wie die Stromstärke der selbständigen Entladung. Im Falle des Schulbeispiels ist mit dem Erreichen des Sättigungsstromes die Ergiebigkeit der Fremdionenquelle voll ausgenützt und erst das Einsetzen des Mechanismus der selbständigen Entladung erhöht die Zahl der am Stromtransport beteiligten Ladungsträger. In unserem Fall dagegen setzt der Mechanismus der selbständigen Entladung ein, bevor die Ergiebigkeit der Fremdionenquelle limitiert, bevor also deren Sättigungsstrom erreicht ist. Von dem Moment an ist nun aber jede weitere Steigerung des Stromes verbunden mit dem Aufbau einer Raumladung vor der Kathode, also mit der Überwindung eines Kathodenfalls. In dem uns interessierenden Beispiel, wo wir nicht mehr gut von einer Entladung zwischen 2 Elektroden sprechen können, sondern wo eigentlich nur

eine Elektrode da ist, aber umgeben von einer sehr ergiebigen Atmosphäre positiver Ionen und Elektronen, tritt das verschiedene Verhalten der Elektrode, je nachdem sie als Kathode Elektronen abgibt, oder als Anode Elektronen aufnimmt, besonders deutlich hervor: Als Anode bei genügender Ergiebigkeit der Fremdionenquelle eine eigentlich unbegrenzte Stromaufnahmefähigkeit bei nur geringen Spannungsgefällen, als Kathode aber das Auftreten eines mit der Stromstärke steil zunehmenden Kathodenfalls von unter Umständen mehreren tausend Volt. Das sind Unterschiede, die aus der verschiedenen Beweglichkeit und Ionisierungsfähigkeit der positiven Ionen und Elektronen im Gasraum nicht zu erklären sind. Eine genauere Theorie des Kathodenfalls würde wahrscheinlich zeigen, daß dieses prinzipiell verschiedene Verhalten auf die Vorgänge an der Elektrode zurückzuführen ist und insbesondere damit zusammenhängt, daß Elektronen an der Elektrode sekundär dieselbe Ionenart, also wieder Elektronen auslösen, während die positiven Ionen sekundär nicht positive Ionen, sondern die entgesetzte Ionenart, nämlich Kathodenstrahlen erzeugen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei Elektrodenmaterialien, die abnorm große Anodenfälle zeigen, dies davon herrühren könnte, daß die auftretenden Elektronen positive Ionen auslösen, so daß dann an einer derartigen Anode sich der dem Kathodenfall der gewöhnlichen Glimmentladung dual entsprechende Mechanismus einstellt. Wir denken z. B. an die Versuche von Gehrcke und Reichenheim, die an Salzen Anodenstrahlen auslösten und dabei Anodenfälle von mehr als 2000 Volt beobachtet haben.

Da die Meßanordnung und die Kurven Fig. 2 der Herren Schenkel und Schottky qualitativ nicht verschieden sind von unsern Messungen, so scheinen uns auf sie dieselben Überlegungen anwendbar, wie sie für unsere Kurven, Fig. 4 u. 5 deutlicher sich anfdrängen. Die Herren Schenkel und Schottky haben nur viel größere Gleichrichterstromstärken, nämlich bis 400 Amp. angewendet und als Hilfselektrode das Gehäuse von 1 bis 2 m^2 Oberfläche, das den Hauptlichtbogen allseitig umschließt. Die unselbständige Entladung wird daher bei ihnen so groß, daß die schwache Neigung der Kurve nach dem Knie ihrer Beobachtung entging, um so mehr als sie wegen Zündung des Lichtbogens am Gehäuse nur bis höchstens 40 Volt beobachten konnten. An der Auffassung, es handle sich bei dem quasi Sättigungsstrom um einen lichtelektrischen Effekt, wird man darnach nicht mehr festhalten wollen. Allerdings ist es richtig, lediglich aus der verschiedenen Beweglichkeit der positiven Ionen und Elektronen im Gasraum ist die in die Augen springende Asymmetrie der Charakteristik Fig. 2 nicht zu erklären, aber die Vorgänge an den Elektroden sind mit zu berücksichtigen und der für Elektronen und positive Ionen verschiedene Mechanismus ihres Verschwindens an den Elektroden ist wahrscheinlich für das so verschiedene Verhalten einer in einem fremdionisierten Raum befindlichen Elektrode, je nachdem sie Anode oder Kathode einer Entladung ist, verantwortlich zu machen. Die Spekulationen über die positive Säule des Lichtbogens und den Elektrizitätstransport im Quecksilberdampfgleichrichter, soweit die Herren Schenkel und Schottky dabei auf ihrer Hypothese vom lichtelektrischen Sättigungsstrom aufbauen, wird man darnach mit Vorsicht aufnehmen müssen.

Zum technischen Teile ihrer Arbeit werden wir an anderen Orten Gelegenheit haben, Stellung zu nehmen.

(Eingegangen 11. Mai 1923.)

BESPRECHUNGEN.

E. R. Neumann, Vorlesungen zur Einführung in die Relativitätstheorie. gr. 8°. VII u. 228 S. m. 39 Abb. im Text. Jena, G. Fischer, 1922. M. 90.—.

Das vorliegende Buch ist ein Lehrbuch im besten Sinne des Wortes. Es vermeidet die Oberflächlichkeit populärer Darstellungen ebenso wie die zu Schwierigkeiten für den Anfänger führende Knappheit der wenigen guten bisherigen Darstellungen desselben Gegenstandes. Der Verf. führt mit großem pädagogischen Geschick seine Leser in die Ideen der Theorie und ihre mathematische Formulierung ein.

Die Darstellung schließt sich im wesentlichen der historischen Entwicklung an. Die nötigen mathematischen Hilfsmittel werden dort, wo sie nötig sind, gegeben und zwar in der Form, in der sie von den beteiligten Forschern in die Theorie eingeführt worden sind. Hierdurch ist sicher die Lektüre der Originale für den Leser sehr erleichtert. Auch die allgemeine Relativitätstheorie wird eingehend behandelt. Ein kurzer Anhang ist der Weilschen Theorie gewidmet.

Das Buch kann allen denen, die die Relativitätstheorie gründlich kennen lernen wollen und über ein gewisses Maß mathematischer und physikalischer Vorbildung verfügen, angelegentlich empfohlen werden.

E. Madelung.

W. Wien, Die Relativitätstheorie vom Standpunkte der Physik und Erkenntnislehre. 8°. 36 S. m. 3 Fig. Leipzig, J. A. Barth. 1921. Brosch. M. 6.—.

Der hier im Druck vorliegende Vortrag (gehalten im Verwaltungsgebäude der Firma Siemens & Halske in Siemensstadt bei Berlin am 18. März 1921) verfolgt nach des Verf. eignen Worten nicht, wie so viele Aufsätze, das Ziel, wissenschaftlich Ungeschulte in die Relativitätstheorie einzuführen, er will nur in möglichst einfacher Weise darstellen, „wie man zur Relativitätstheorie gelangt ist, welche Ziele sie verfolgt, was sie leistet und welcher Erkenntniswert ihr zuzuschreiben ist". Doch scheint dem Ref. auch gerade eine solche orientierende Darstellung schon immer eine gewisse Kenntnis der Theorie vorauszusetzen, und so wird auch von diesem klar und anschaulich geschriebenen Schriftchen, das noch durch einen Anhang mit Anmerkungen über speziellere Fragen ergänzt wird, doch wohl nur der Eingeweihte Nutzen haben. Hier sei nur kurz der Standpunkt des Verf. skizziert: Die spezielle Relativitätstheorie akzeptiert er in vollem Umfange, sie entspricht allen 4 Forderungen, die er an eine brauchbare Theorie stellt: daß sie 1. aus einem Postulate folgen soll, 2. logisch widerspruchsfrei sein soll, 3. daß ihre Folgerungen mit den Tatsachen übereinstimmen sollen und 4. daß sie einfach sein muß. Bei der allgemeinen Relativtätstheorie sieht der Verf. nur die zweite Forderung als erfüllt an; bezüglich der dritten scheinen ihm die Beobachtungen eine Entscheidung noch nicht zu gestatten. Zu (1) bemerkt er mit Recht, daß die allgemeine Theorie eine Zusammenfassung verschiedener Vorstellungen darstellt, nicht einheitlich aus dem Relativitätsprinzip fließt. (Im übrigen sieht er dieses als ein erkenntnistheoretisches und nicht als ein physikalisches Prinzip an, weil es nicht, wie jedes solche, nur näherungsweise gelten könne, sondern entweder angenommen oder verworfen werden müsse.) Freilich läßt sich über die Berechtigung der Forderung (1) streiten, ebenso wie über die vierte der Einfachheit. Bezüglich der letzteren verteidigt der Verf. zwar die Theorie gegen den Vorwurf, daß sie etwa eine Rückkehr zu dem verwickelteren Ptolemäischen Weltbilde darstellt, doch dürfte es wenig im Sinne der Theorie sein, diese Verteidigung damit zu führen, daß die Theorie dieses ältere Weltbild nur als „logisch möglich", nicht als „wirklich" behaupte und daher auch die Erklärung der bei der Erddrehung auftretenden Fliehkräfte durch die Einwirkung der Himmelskörper entbehren könne. Vom Standpunkt der Relativitätstheorie kann man doch diese Fliehkräfte niemals, auch nicht im Copernikanischen System, als Folge der „Drehung an sich" ansehen, sondern immer nur der „Drehung gegen den Fixsternhimmel", also der Einwirkung der anderen Himmelskörper.

E. R. Neumann.

Hurwitz-Courant, Vorlesungen über allgemeine Funktionentheorie und elliptische Funktionen. Berlin, Springer. 1922.

Kein Forschungsgebiet der Mathematik erfreut sich so zahlreicher und so ausgezeichneter Darstellungen in Lehrbüchern wie die Funktionentheorie. Nur in dieser Disziplin ist es möglich, daß neben Burckhardt und Knopp, neben Osgood und Bieberbach soeben noch eine neue, dem Studenten bestimmte Vorlesung treten kann, die wieder etwas ganz Neues, wieder ein besonderer Wert für sich ist. Der Ruhm der Vorlesungen, die Hurwitz in Zürich hielt, hatte sich seit langem über die deutschen Lande verbreitet, und wenn es ihm nicht vergönnt war, sie an einer mathematisch zentraleren Stelle zu breiterer Wirkung zu bringen, so ist es um so mehr zu begrüßen, daß Courant, der einst in Zürich zu Hurwitz' Füßen gesessen hat, diese berühmteste Hurwitzsche Vorlesung jetzt der mathematischen Öffentlichkeit erschlossen hat. Er hat sich damit nicht begnügt, sondern hat einen ausgedehnten Abschnitt über geometrische Funktionentheorie hinzugefügt. Die modernen Methoden zur Bereinigung der Riemannschen Theorie, die Hilbert mit seinen Untersuchungen über das Dirichletsche Prinzip inauguriert hat, und an deren Durcharbeitung Courant selbst großen Anteil hat, werden hier zum erstenmal außerhalb von Originalabhandlungen dargestellt, in einer Sprache, die physikalische Vorstellungen atmet und so dem Geiste Riemanns nach Möglichkeit gerecht wird. Es ist damit ein erster Schritt zur wirklichen Popularisierung dieser fruchtbaren Methoden getan, und es muß sich nun zeigen, ob sie von hier aus den Eingang in den faktischen Vorlesungsbetrieb finden. Es ist naturgemäß, daß es dazu noch mancher Ausgestaltung im einzelnen bedürfen wird, und daß also dieser zweite, Courantsche Teil des Buches von ganz anderem Charakter ist, als der erste, in äußerster Feinheit von Hurwitz geschliffene. Dieser Hiatus ist kein so zufälliger, wie der Herausgeber es im Vorwort andeutet, sondern ein der Natur der Sache durchaus gemäßer. Die Theorien von Riemann und von Weierstraß, jede in sich wundervoll rein und geschlossen, sind doch aufeinander angewiesen und können kaum mehr die eine ganz ohne die andere dargestellt werden. Die lose Vereinigung, die Courant vornimmt, erscheint mir in vielen Punkten glücklicher als die heute moderne totale Fusion. Die doppelte Darstellung der Lehre von den Modulfunktionen, die berühmte arithmetische von Hurwitz und die auf konforme Abbildung gestützte von Courant. ist ein Musterbeispiel hierfür.

Toeplitz.

H. Barkhausen, Elektronenröhren. gr. 8°. 124 S. 54 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel. 1923. Grundpreis geh. M. 6.—.

Die Abhandlung zerfällt in zwei Teile, die elektronentheoretischen Grundlagen und die Verstärkung schwacher Wechselströme. Im ersten Teil werden, ausgehend von der Richardsonschen und Langmuir-Schottkyschen Theorie, die Verhältnisse des Elektronenaustrittes aus glühenden Körpern und ihre Bewegung im Vakuum geschildert. Die Begriffe der Raumladung, des Anlaufstromes, des Sättigungsstromes, der Sekundärstrahlung werden eingehend erläutert. Anschließend wird der Einfluß der Gitterelektroden nebst der Bedeutung der so entstehenden charakteristischen Röhrenkonstanten (Durchgriff, Steilheit, Güte) beschrieben.

Der zweite Teil gibt die Theorie der Röhren ohne Gitterstrom, die Theorie der Verstärkerschaltungen und den Einfluß und die Entstehung des Gitterstromes.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Buch eine sehr wünschenswerte Ergänzung zu dem gleichnamigen Werk von Möller (Sammlung Vieweg) darstellt, insofern als hier die Abfassung mehr unter physikalischen Gesichtspunkten vor sich ging und der in technischer Hinsicht natürlich ebenso wichtige formale Teil zurücktritt.

A. Goetz.

Max Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Vierte, abermals umgearbeitete Auflage. gr. 8⁰. X u. 204 S. Leipzig, Verlag von J. A. Barth. 1921.

Die neue Auflage der „Wärmestrahlung" bewahrt den ursprünglichen Charakter. Es wird nicht auf die ganze Quantentheorie, deren Schwerpunkt jetzt von der Thermodynamik mehr nach der Elektronentheorie hin verschoben ist, eingegangen, sondern es wird nur das Problem der Wärmestrahlung und einige damit eng zusammenhängende Fragen der statistischen Mechanik materieller Körper behandelt.

Die Behandlung der aus der Elektrodynamik und Thermodynamik gezogenen Folgerungen sind wesentlich unverändert geblieben, dagegen ist der quantentheoretische Teil ganz umgearbeitet worden. Durchgehends sind die „erste" und die „zweite" Quantentheorie parallel behandelt. Als Modelle für die absorbierenden und emittierenden Körper sind außer den linearen Oszillatoren auch Rotatoren, d. h. starre Molekeln, welche sich um feste Achsen drehen und Bohrsche Wasserstoffatome hinzugekommen. Die wichtigste Änderung in der Methode gegenüber den früheren Auflagen ist, daß zur Lösung statistischer Probleme ständig die Fokker-Plancksche Differentialgleichung benutzt wird, welche die statistische Verteilung und mittlere Verschiebung und das Verschiebungsquadrat einer Größe miteinander verknüpft. Die Ableitung des Strahlungsgesetzes lehnt sich etwas an die Einsteinsche an.

Brody.

Fr. Dessauer, Dosierung und Wesen der Röntgenstrahlenwirkung in der Tiefentherapie vom physikalischen Standpunkt. 8⁰. 69 S. m. 6 Textfiguren. Dresden u. Leipzig, Theodor Steinkopff. 1923.

Die Aufgabe des Buches soll es sein, den Arzt davon zu überzeugen, daß es für die Dosierung in der Tiefentherapie „eine genügende Theorie, aber auch eine einigermaßen hinreichende nicht sehr schwierige Praxis" gibt. Wenigstens steht der Weg offen, physikalisch exakt zu dosieren.

Im ersten Abschnitt des ersten Teils wird die Theorie elementar entwickelt. Dessauer bekennt sich hier mit aller Entschiedenheit zu der Auffassung, daß Röntgenstrahlen verschiedener Härte biologisch verschieden wirksam sein müssen.

Der zweite Abschnitt des ersten Teils behandelt die praktische Dosierung. Hier wird die Messung der Stärke, der Intensität, der räumlichen Verteilung der Strahlen im Körper und die Zeit, während der bestrahlt wird, besprochen. Dem Problem der Wellenlängenempfindlichkeit der Ionisationskammer wird eingehende Beachtung geschenkt.

In einem Anhang zum ersten Teil sind in sehr zweckmäßiger Weise eine eingehendere mathematische Behandlung der Schwächung und Absorption, Definitionen und Tabellen für die Tiefentherapie zusammengestellt.

Im zweiten Teil entwickelt Dessauer seine Theorie der „Punktwärmen". Die Röntgenstrahlen lösen im getroffenen Gewebe bekanntlich Elektronen hoher Geschwindigkeiten aus. Wir wissen durch Lenards Arbeiten, daß diese ihre lebendige Kraft durch zwei verschiedene Prozesse verlieren können: einerseits durch „Geschwindigkeitsverlust" (Lenard); das Elektron trifft nacheinander eine große Anzahl Atome, ionisiert sie und verliert jedesmal einen kleinen Bruchteil seiner lebendigen Kraft. Dies geschieht solange, bis diese aufgebraucht ist. Andererseits kann der Fall eintreten, daß das schnelle Elektron von einem Atom oder Molekül „absorbiert" wird (Lenard). Es gibt hierbei seine gesamte lebendige Kraft an das getroffene Atom oder Molekül ab. Während man nun bisher annahm, daß sich die biologische Wirkung infolge von „Geschwindigkeitsverlust" vollzieht, indem die ionisierten Atome oder Moleküle zu neuer, anderer chemischer Bindung präpariert werden, entwickelt Dessauer die Ansicht, daß die biologische Wirkung auf „Elektronenabsorption" beruht. Indem das Atom oder Molekül die Gesamtenergie des Elektrons aufnimmt, erhält es eine Geschwindigkeit, die nach der kinetischen Wärmetheorie einer hohen Temperatur des Atoms oder Moleküls allein entspricht. Ihr wird die biologische Wirkung zugeschrieben

In einem Anhang zum zweiten Teil werden die mathematischen Grundlagen dieser Theorie entwickelt.

Der Arzt, der die kleine Schrift liest, könnte sich die Überzeugung bilden, als sei die Aufgabe der praktischen Dosierung heute gelöst. Der Physiker, der die Methoden mit kritischerem Blicke prüft, muß hier ernste Bedenken und Warnungen erheben. Bei aller Anerkennung für die Verdienste Dessauers sind wir heute noch recht weit vom Ziele entfernt.

Hans Küstner.

K. Geisler (Dr.-Ing., Reg.-Rat im Reichspatentamt), **Künstlicher Kautschuk für elektrische Isolierungszwecke.** (Heft 250 der Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens.) 4⁰. 89 S.; m. 56 Abbildungen u. Diagrammen, Verlag des Vereins deutscher Ingenieure, Berlin 1922. — Zu beziehen durch die Verlagsbuchhandlung J. Springer, Berlin W 9. Grundzahl M. 2.—

Während des Krieges war Deutschland auf Regeneratgummi und künstlichen Methylkautschuk, der durch Polymerisation von Dimethyl-butadiën erzeugt wurde, angewiesen. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in verschiedenen größeren Werken ausgeführt und blieben bis nach Kriegsende geheim. Sie betrafen die drei Formen W-, H- und BK-Kautschuk des künstlichen Produktes und ergaben, daß — wenn auch die mechanischen Eigenschaften abwichen und die Verwendbarkeit beschränkten — so doch in elektrischer Hinsicht der Methylkautschuk dem natürlichen ebenbürtig war.

Die beiden ersten Kapitel enthalten die Prüfungen der mechanischen, elektrischen, sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften erst des künstlichen Weichgummis, dann des Hartgummis. Dabei kamen auch die „Bestimmungen zur abgekürzten Untersuchung von elektrischen Isolierstoffen" des VDI, an Apparaten die Schoppersche Zerreißmaschine (Ringproben) und ein vom Verfasser danach gebauter Apparat zur Prüfung bei verschiedenen Temperaturen zur Anwendung.

Ein drittes Kapitel berichtet über die technische Eignung des Methylkautschuks, über die Mitverwendung von Regeneraten, über Kabel aus den verschiedenen Formen, über Akkumulatorenkästen aus dem Hartgummi u. dgl. Allgemeine Fabrikationserfahrungen werden mitgeteilt, Mikrophotographien von Methylkautschuk-Mischungen abgebildet usw.

Vom Regenerieren und Replastizieren des vulkanisierten Methylkautschuks sowie von der chemischen Analyse handelt ein Anhang.

Den Schluß des Ganzen bilden Angaben wirtschaftlicher Natur mit Aussichten auf die Zukunft und ein besonderes Literaturverzeichnis.

Die stark zusammengedrängte Wiedergabe der ausgedehnten Versuche behält ihren Wert, trotzdem der künstliche Kautschuk wieder dem natürlichen hat weichen müssen, und kann als Muster und Grundlage für die technische Untersuchung verwandter Stoffe dienen. Wienhaus.

H. Thurn, Der funkentelegraphische Wetter- und Zeitzeichendienst. gr. 8⁰. 82 S. 15 Abbildungen. Berlin W, M. Krayn. 1923. Grundpreis brosch. 1.50.

Die vorliegende Arbeit schildert unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Deutschland zusammenfassend den neuesten Stand des funkentelegraphischen Wetter- und Zeitzeichendienstes.

Es wird die Art beschrieben, in welcher die Wettermeldungen von Schiff zu Schiff und von Küste zum Schiff übermittelt werden und wie der Funkenwetterdienst in Deutschland und im Auslande geregelt ist. Eine Liste der internationalen Funksendestellen ist beigefügt.

In der gleichen Weise ist die Methode und Regelung des internationalen Zeitzeichenverkehrs geschildert, wobei die zurzeit gebräuchlichen Sende- und registrierenden Empfangsapparate beschrieben werden. Am Ende ist die Weltfunkentelegraphie-Zeitzeichenliste aufgeführt. A. Goetz.

August Hund, Hochfrequenzmeßtechnik. Ihre wissenschaftlichen und praktischen Grundlagen. Mit 150 Textabbildungen. gr. 8⁰. 326 S. Berlin, J. Springer. 1922. Grundpreis 8.50.

Die vorliegende Abhandlung hat den Zweck, dem Schüler der Hochfrequenztechnik sowohl als dem in der Praxis stehenden Ingenieur und Physiker brauchbare Meßmethoden zu unterbreiten.

Der Verf. legt besonderen Wert auf die Darlegung der Prinzipien, welche den Meßmethoden und den zu verwendenden Apparaten zugrunde liegen und verliert sich nicht in der Schilderung technischer Einzelheiten der zurzeit in Frage kommenden Konstruktionen, so daß das Werk einen bleibenden Wert besitzt. Einen großen Raum nehmen die Meßmethoden mittels Elektronenröhren und Edelgasaggregaten ein; sie erfahren hier erstmalig eine zusammenfassende Schilderung. Auch die Wirkungsweise der Sekundärstrahlenröhre — des „Dynatrons" — und die durch sie möglichen Meßmethoden finden eingehende Erwähnung.

Die Einfügung des theoretischen Teiles ist derart, daß im Text die praktisch brauchbaren Formeln in jedem Fall angegeben sind, am Schluß des Buches aber die mathematische Ableitung gesondert gebracht wird.

Der Inhalt: Hochfrequenzgeneratoren, Spannungs- und Stromtransformatoren, Phasenwechsler, Frequenzwechsler, die Gleichrichter, Spannungs-, Strom- und Energieverstärker, die Kathodenstrahlenröhre als Hochfrequenzoszillograph, Differentialsysteme, Apparate und Systeme für die Messung von Hochfrequenzströmen, Spannungsmessung, Bestimmung der Wellenlänge, Periodenzahl und Periodendauer, Bestimmung der Wellengruppenfrequenz und der im Wellenzug brauchbaren Schwingungen, Bestimmung der Kapazität, Bestimmung des Koeffizienten der Selbstinduktion, Bestimmung der Koeffizienten der gegenseitigen Induktion und der Koppelung, Bestimmung des wirksamen Widerstandes, die Messung der Hochfrequenzleistung, Bestimmung des Dekrements, des Leistungsfaktors, der Phasenverschiebung und der Resonanzschärfe, Messungen an Lichtbogengeneratoren, ferromagnetische Untersuchungen, Vakuumröhrenmessungen, Antennenuntersuchungen, verschiedene Meßmethoden, elektromotorische Kräfte in Systemen, die negativen Widerstand besitzen, das verallgemeinerte symbolische Verfahren für freie und aufgezwungene Spannungen, Ermittlung von empirischen Gesetzen, Namen- und Sachregister. A. Goetz.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Zur Lichtbrechung in Kreiszylindern oder Kugeln" von Carl Schmidt.

Die von Herrn Würschmidt (diese Zeitschr. **24**, 15, 1923) angegebene Formel für $\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}$ ist richtig, und die Formel (1) meiner Arbeit (diese Zeitschr. **23**, 310/311, 1922) falsch. Ein Vorzeichenfehler in der Zwischenformel für $\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}$ hat den Fehler veranlaßt. Es muß S. 311 richtig heißen:

$$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}=\frac{2\cdot\sin^3\frac{\omega}{2}\cdot(1+\sin s)^2}{2\cdot\cos^3\frac{\omega}{2}\cdot(1-\sin s)^2},\ \text{statt}\ \frac{2\sin^3\frac{\omega}{2}(1+\sin s)^2}{2\cos^3\frac{\omega}{2}(1+\sin s)^2},$$

d. h.

$$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}=\operatorname{tg}^3\frac{\omega}{2}\cdot\left(\frac{1+\sin s}{1-\sin s}\right)^2.$$

Das ist genau die von Herrn Würschmidt gegebene Formel. Vielleicht sagt man dafür einfacher

$$\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}=\operatorname{tg}^3\frac{\omega}{2}\cdot\operatorname{cotg}^4\frac{m}{2},\ \text{wo}\ \cos m=\frac{r}{e}\ \text{ist.}$$

In Zeile 15 des 5. Abschnittes, S 311 muß es dann heißen:

$$\operatorname{tg}\frac{\omega}{2}=\sqrt[3]{\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}\cdot\operatorname{tg}^4\frac{m}{2}}\ \text{statt}\ \operatorname{tg}\frac{\omega}{2}=\sqrt[3]{\operatorname{tg}\frac{\chi}{2}}.$$

Hamburg, 7. Juni 1923.

Dr. C. Schmidt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Charlottenburg Dr. Otto Gerngroß zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent an der Universität in Graz Dr. Josef Lindner zum a. o. Professor der Chemie an der Universität Innsbruck, Dr. Harry Schmidt zum Dozenten für Mathematik am Friedrichs-Polytechnikum in Cöthen.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 13. — 1. Juli 1923. — 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 15 am 10. Juli 1923.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Das vollkommen korrigierte Stokessche Fallgesetz.

Von R. A. Millikan.

Das genannte Problem ist von grundlegendem Interesse:

1. Vom Standpunkte der kinetischen Theorie aus, da seine Lösung endgültig Streitfragen klärt wie die nach der Reflexion von Molekülen, die seit Maxwell umstritten ist;
2. vom Standpunkte der Elektronenphysik aus, da die Theorie des Subelektrons nicht die geringste Basis mehr besitzt, sobald das vollständige Bewegungsgesetz der Partikel jeder Größe bekannt ist, und
3. vom Standpunkte der kosmischen Physik aus, da sich der Betrag des Absinkens kosmischen Staubes und kondensierten Dampfes durch die Atmosphäre der Planeten jetzt völlig genau vorausbestimmen läßt, und da sich hieraus interessante Beziehungen zur Theorie der atmosphärischen Elektrizität ergeben können.

Die Einzelergebnisse von sowohl experimentellen wie theoretischen Untersuchungen auf diesem Gebiete von seiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter erscheinen gerade in einer Folge von Aufsätzen in der Physical Review. Die hauptsächlichsten Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen:

1. Der Verfasser hat theoretisch gezeigt, daß sowohl bei sehr kleinen wie bei sehr großen Werten des Quotienten $\frac{l}{a}$ (Verhältnis der mittleren freien Weglänge zum Radius) das Bewegungsgesetz die Form

$$F = \frac{6\pi\eta a v}{1 + A' \cdot \frac{l}{a}}$$

haben muß, wobei F die treibende Kraft, v die erzeugte Geschwindigkeit, η die Viskosität des Mediums und A' eine Konstante bedeutet. Daß diese Formel genau sein muß, wenn das Gas dicht und $\frac{l}{a}$ deshalb klein ist, geht aus der Tatsache hervor, daß der Widerstand F dann allein von der Viskosität des umgebenden Mediums herrührt und deshalb proportional a ist, ein Umstand, dem Gleichung (1) dann genügt, wenn der Term $A' \cdot \frac{l}{a}$ gegen 1 vernachlässigt werden darf. Daß Formel (1) auch gilt, wenn $\frac{l}{a}$ sehr groß und die Viskosität, als eine Ursache des Widerstandes, vollkommen verschwunden ist, geht aus der Tatsache hervor, daß der Widerstand F dann einfach der Zahl der Moleküle proportional werden muß, die vom bewegten Partikel pro Sekunde getroffen werden, d. h. proportional a^2, was auch die Gleichung (1) wiedergibt, wenn $A' \cdot \frac{l}{a}$ groß gegen 1 ist, da dann F einfach zu $6\pi\eta a^2 v/A'l$ wird. Die Werte von A' in den beiden Extremfällen sind indessen durchaus nicht dieselben.

2. Mit Hilfe einer einfachen Kombination der Hydrodynamik und der kinetischen Theorie läßt sich zeigen, daß der theoretische untere Grenzwert von A' gleich 0,7004 wird, wenn $\frac{l}{a}$

klein ist und wenn l definiert ist durch $\eta = 0{,}3502\,\varrho \bar{c} l$ (ϱ vermutlich Gasdichte und $\bar{c}$ mittlere Geschwindigkeit der Gasmolekeln); demgegenüber muß der theoretische Wert von A' beträchtlich größer als 1 werden, wenn $\frac{l}{a}$ sehr groß ist. Die Änderung des Wertes A' mit abnehmender Gasdichte bedeutet physikalisch einen Übergang vom Viskositätswiderstande zu einem solchen, der direkt vom molekularen Zusammenstoß herrührt.

3. Die Öltropfenmethode, angewandt auf die Fallgeschwindigkeit kleiner, geladener Partikel unter Einwirkung der Schwerkraft und auf die Steiggeschwindigkeit entgegen derselben in Gasen bei allen Dichten herunter bis zu Drucken von etwa 1 mm, erlaubt die experimentelle Bestimmung von A', solange eine Gleichung der Form (1) gilt, wobei A' im Gebiete der betrachteten Werte von $\frac{l}{a}$ eine Konstante ist. Denn A' ist dann einfach durch die Gerade bestimmt, die die notwendigerweise lineare Beziehung zwischen $e^{2/3}$ und $\frac{l}{a}$ darstellt (e Ladung des fallenden Partikels). Auf diesem Wege ermittelte der Verfasser experimentell die Werte von A' für eine Anzahl Tropfsubstanzen und Gase und fand z. B. für Öl und Luft, wenn $\frac{l}{a}$ sehr klein ist, A' gleich 0,864, wenn $\frac{l}{a}$ sehr groß ist, A' gleich 1,154.

4. Die theoretische Form des gesamten Fallgesetzes ist dann offenbar mit einem Mal

$$F = \frac{6\pi\eta a v}{1 + A' \cdot \frac{l}{a}},$$

wobei A' nicht länger eine Konstante ist, sondern von einem kleineren konstanten Werte A zu einem größeren konstanten Werte $(A+B)$ wächst, während $\frac{l}{a}$ mit abnehmender Dichte von sehr kleinen zu sehr großen Werten wächst. Um eine solche Änderung darzustellen, kann man A' offenbar in der Form $A' = A + B \cdot e^{-c\frac{l}{a}}$ ansetzen, wobei der Exponentialausdruck angefügt ist, um den Wert A' (die Neigung in der $e^{2/3} - \frac{l}{a}$-Kurve) von seinem niedrigeren Werte A auf seinen höheren $(A+B)$ zu heben, die Konstante c trägt dabei der Steilheit des Anstieges Rechnung. Daß das die genaue Form von A' sein muß, geht aus der Tatsache hervor, daß für niedere Werte von $\frac{l}{a}$ der Ausdruck $e^{-c\frac{l}{a}}$ auf Null sinkt und die Neigung auf A, während für große Werte von $\frac{l}{a}$ der Ausdruck $e^{-c\frac{l}{a}}$ gleich der Einheit wird und A' in $(A+B)$ übergeht.

5. Aus der Differenz zwischen der unteren theoretischen Grenze von A, nämlich 0,7004, und dem für Luft—Öl beobachteten Werte ist es möglich, den Prozentsatz der Moleküle zu berechnen, die an der Öloberfläche reguläre Reflexion erleiden. Nach dem experimentellen Befund änderte sich A, wenn Öltropfen in verschiedene Gase gebracht wurden, von 0,8 bis 0,9 und erlitt noch etwas größere Änderungen mit der Natur der reflektierenden Oberfläche.

6. Die Werte des Gleitungskoeffizienten und des damit zusammenhängenden Koeffizienten der spiegelnden Reflexion, die durch voraufgegangene Öltropfenversuche bestimmt wurden, wurden dann im einzelnen kontrolliert durch Messungen der Gleitungskoeffizienten, die nach der Methode des rotierenden Zylinders ausgeführt wurden. Dabei wird die Änderung der scheinbaren Viskosität des Gases aus der Änderung der Ablenkung des inneren, tordierbar aufgehängten Zylinders ermittelt, wobei man den Druck des vorhandenen Gases solange erniedrigt, bis die Ablenkung, die durch die konstante Rotationsgeschwindigkeit des äußeren konzentrischen Zylinders entsteht, beginnt, die Erscheinung der Gleitung anzuzeigen. Diese Änderung tritt bei einem genau meßbaren Werte auf, bei dem verwandten Apparat für Drucke etwas unter 1 mm.

7. Die experimentellen Untersuchungen nach der Öltropfenmethode und der Methode der konstanten Ablenkung zeigen, daß z. B. mit Luft—Öl bei gewöhnlichen Temperaturen $10^1/_2$ Proz. auf reguläre und $89^1/_2$ Proz. auf diffuse Reflexion entfallen, mit Wasserstoff—Öl $7^1/_2$ Proz. auf reguläre und $92^1/_2$ Proz. auf diffuse, mit Helium—Öl 12,6 Proz. auf reguläre und 87,4 Proz. auf diffuse Reflexion.

8. Die experimentellen Konstanten des vollständigen Fallgesetzes für Luft—Öl sind in folgender empirischen Formel enthalten:

$$F = 6\pi\eta a v\left[1 + \frac{l}{a}\left(0{,}864 + 0{,}290\,e^{-1{,}25\frac{a}{l}}\right)\right]^{-1}\ ^{1)}.$$

9. Der experimentelle Wert von $(A+B)$

1) Eine Gleichung dieses allgemeinen Typs wurde vom Verfasser 1911 direkt empirisch erhalten und in Brit. Assoc. Reports, Dundee 1912, S. 410 veröffentlicht und indirekt von Knudsen und Weber, Ann. d. Phys. 36, 982, 1911.

liegt sehr nahe seinem theoretischen Werte für eine „diffus reflektierende Oberfläche", welcher nach Epsteins Untersuchung 1,131 beträgt. Berücksichtigt man die Tatsache, die durch die vorangehenden Versuche über Gleitung ans Licht gebracht wurde, daß z. B. bei Öl—Luft die reguläre Reflexion $10^1/_2$ Proz. beträgt, so ergibt sich der theoretische Wert von $(A+B)$ zu 1,164, was innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit dem experimentell gefundenen Wert 1,154 übereinstimmt. Dieses Ergebnis macht es noch wahrscheinlicher, daß etwa 10 Proz. reguläre Reflexion vorhanden sind, obgleich die Genauigkeit bei der Bestimmung des Prozentsatzes der regulären Reflexion mittels direkter Messung von $(A+B)$ weit kleiner ist, als durch die Messung von A allein, d. h. durch die Messung des „Gleitungskoeffizienten".

10. Es wird sowohl theoretisch wie experimentell bewiesen, daß sich der Wert des endgültigen Koeffizienten $(A+B)$ wohl schwerlich mehr als höchstens 2 oder 3 Proz. mit der Natur der Tropfsubstanz oder des umgebenden Gases ändert, so daß Gleichung (2) sehr allgemeine Geltung besitzt und als fast ganz genau angesehen werden kann bei der Berechnung des Absinkens von Partikeln jeglicher Art durch die Gebiete verdünnter oberer Luftschichten.

11. Wie gezeigt wurde, ist der Wert von $(A+B)$ vollkommen unvereinbar mit der Theorie für die Kondensation von Gasmolekülen an der Oberfläche des Tröpfchens und für ein darauffolgendes Wiederverdampfen dieser Moleküle, welches gleichmäßig an der ganzen Tröpfchenoberfläche stattfindet.

12. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß niemals irgendeine theoretische oder experimentelle Unterlage für den Koeffizienten $A = 0{,}815$ bestanden hat, der so häufig von Autoren benutzt wurde, die hierüber gearbeitet haben. Die Annahmen, die man zu einer Zeit machte, als man diesen Koeffizienten zuerst einführte, führen bei genauer theoretischer Behandlung statt zu 0,815 zu dem Werte 1,5 und die vorliegende Untersuchung beweist, daß diese Annahmen selbst völlig zulässig sind (siehe 11).

13. Die Ausdehnung der experimentellen Untersuchungen mit Hilfe der Öltropfenmethode auf viel größere Werte von $\frac{l}{a}$, als man sie jemals bei den Versuchen benutzte, aus welchen man Schlüsse auf die Existenz von Subelektronen zog, und der Umstand, daß man vollkommen übereinstimmende Ergebnisse innerhalb des ganzen Gebietes erzielt, ohne die leiseste Andeutung dafür, daß man es nötig hätte, an irgendeiner Stelle Subelektronenladungen einzuführen, beweist demgegenüber die Irrigkeit der Arbeit, aus der auf die Existenz von Subelektronen geschlossen wurde. Der Irrtum entstand auf Grund ungenauer Annahmen über die Dichte und ungenaue Anwendung der Daten für die Brownsche Bewegung[1]).

14. Geringe mechanische Unebenheiten an einer Glasoberfläche wurden dazu herangezogen, die Ergebnisse des Verfassers über reguläre Reflexion von Molekülen und Knudsens[2]) und Gaedes[3]) klare Bestätigung des Gesetzes der diffusen Reflexion von Molekülen in Einklang zu bringen.

15. Es ist außerordentlich befriedigend, wenn man ein Arbeitsgebiet in der Physik findet, das mehr als fünfzig Jahre in völliger Verwirrung war und das nun dadurch völlig geklärt geworden ist, daß man experimentelle Ergebnisse erhielt, welche mit den Voraussagen der kinetischen Gastheorie vollkommen übereinstimmen. Während die Entdeckung neuer und bis jetzt unerklärter Erscheinungen, wie die, die mit den Tatsachen der „Quanten" und der Relativitätstheorie in Zusammenhang stehen, die Physik zurzeit besonders anziehend gestalten, sind es Erfolge wie der vorliegende, welche alte Rätsel aufklären und das Gebiet völlig bekannter Erscheinungen erweitern, die uns Vertrauen zu den Methoden der Physik und Zuversicht in den Wert dieser Wissenschaft für die Entwicklung der Menschheit einflößen.

1) Das wurde klar ausgeführt in „Das Elektron", Druckerei der Universität Chicago 1917, 8. Kap.; s. a. deutsche Übersetzung Vieweg 1922.
2) Ann. d. Phys. **28**, 105, 1909 u. **35**, 389, 1911.
3) Ann. d. Phys. **41**, 289, 1913.

Pasadena, 15. Januar 1923, Norman Bridge Laboratory of Physics California Institute of Technology.

(Eingegangen 11. April 1923.)

Bohrsches und Weißsches Magneton.

Von Walther Gerlach.

Bekanntlich besteht noch immer ein Widerspruch zwischen den magnetischen Folgerungen der Quantentheorie und den Ergebnissen einer großen Zahl von Beobachtern über das magnetische Moment von Atomionen und Gasmolekülen. Während erstere ein Elementarquantum des magnetischen Moments von der Größe $M_B = 5600$ CGS fordert, folgt aus

	$^*Cr^{+++}$	$^*Cr^{++}$ (Mn^{+++})[3]	$^*Mn^{++}$ $^*Fe^{+++}$	Fe^{++} [2] (Co^{+++})[1]	Co^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}
$p_{W\,\text{beob.}}$	19	24	29	(26)[2]	24,25[5]	16[4]	9,10[5]
$k_{\text{beob.}} = \frac{p_W}{4{,}98}$	3,8	4,8	5,8	(5,2)[2]	4,8 5,0	3,2	1,8 2,0
$k_{\text{ber.}}$	3,75	4,75	5,75	—	4,75	—	1,73
n_B	3	4	5	—	4	—	1
$p_{\text{ber.}}$	18,7	23,6	28,7	—	23,6	—	8,7

1) Unsicher. Zahlenwerte von Cabrera nicht berücksichtigt.
2) Maßergebnisse sehr schwankend, Werte zwischen 26 und 29(!)
3) Von Cabrera nicht berücksichtigt wegen chemischer Unsicherheit des Zustandes in Lösungen.
4) Auch Werte 16,9 und 13,0 gemessen.
5) Beide Werte sind gemessen, auch der Wert 24,55 für Co^{++}.
*) Diese Werte dürften gut begründet sein; d. h. die Abweichungen der angegebenen Zahl p_W sind nicht beträchtlich, wenn Messungen von mehreren Fehlern und von verschiedenen Salzen vorliegen. Die Ganzzahligkeit der Werte p_W verliert natürlich bei unseren Betrachtungen ihre Bedeutung.

letzteren ein größter gemeinschaftlicher Teiler aller beobachteten magnetischen Momente von $M_W = 1124$ CGS. Nachdem durch direkte Messungen das magnetische Moment des normalen Silberatoms bestimmt werden konnte[1]), und dieses mit hinreichender Genauigkeit gleich dem Bohrschen Magneton M_B befunden wurde, liegt mehr als früher die Vermutung nahe, es möchte in der Art der Ermittlung des Weißschen Magnetons der Unterschied der Ergebnisse begründet sein.

W. Pauli[2]) hat vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß man bei der Berechnung des magnetischen Moments die räumliche Quantelung der Atommagnete im äußeren Magnetfeld berücksichtigen muß, und diese Berechnung durchgeführt für die beiden paramagnetischen Gase NO und O_2. Dieselben haben 9 bzw. 14 Magnetonen[3]) nach Weiß. Würde man das Bohrsche Magneton zugrunde legen, so hätte NO $k = 1{,}8$, $O_2 = 2{,}8$ Bohrsche Magnetonen, ein infolge Abweichung von der Ganzzahligkeit unmögliches Resultat. Wie Pauli gezeigt hat, liegt aber der Berechnung die Annahme zugrunde, daß die Atommagnete jeden beliebigen Winkel ϑ mit der magnetischen Kraftlinienrichtung einnehmen können, während nach der Theorie der räumlichen Quantelung nur diskrete Lagen möglich sind, deren Anzahl $2n$ gegeben ist durch $\cos\vartheta = \frac{n_i}{n}$, $n_i = 1, 2, 3 \ldots n$, n die Anzahl der Magnetonen (oder die Anzahl der „Quanten" $\frac{h}{2\pi}$ des gesamten mechanischen Impulsmoments). Hieraus folgt, daß sich die scheinbare Anzahl von Bohrschen Magnetonen $k = \frac{p \cdot M_W}{M_B}$ für die wahre Anzahl n ergibt aus

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}(n+1)(2n+1)}.$$

So berechnen sich aus den Weißschen Zahlen $p = 9$ und 14 die Bohrschen Zahlen

wahre Anzahl M_B	scheinbare Anzahl M_B		
$n = 1$	$k = 1{,}73$	$p_{\text{ber.}} = 8{,}64$	$p_{\text{beob.}} \sim 9$
$n = 2$	$k = 2{,}74$	13,7	13,9 — 14,2

Die beobachteten und berechneten p-Werte sind in auffallend guter Übereinstimmung.

Diese Überlegung hat sehr an Vertrauen gewonnen, seit die Existenz der räumlichen Quantelung als experimentell erwiesen angesehen werden darf. So liegt es nahe, die gleichen Überlegungen auch auf die anderen Fälle anzuwenden, in welchen sich eine Vielfachheit von Weißschen Magnetonen ergeben hat, nämlich auf die magnetischen Momente von Ionen in festen Salzen und Lösungen — in vollem Bewußtsein der Mißachtung aller der Umstände, welche nach unserer Ansicht eine erhebliche Störung der Richtungsquantelung in diesen Fällen bedingen können. B. Cabrera[1]) hat kürzlich eine umfassende Zusammenstellung und Sichtung der vorliegenden Messungen vorgenommen. Wir stellen in der obigen Tabelle die Ergebnisse zusammen und fügen folgende weitere Zahlenreihen hinzu: Zunächst bestimmen wir durch Division mit 4,98 die scheinbare

1) W. Gerlach u. O. Stern, Zeitschr. f. Phys. 9, 353, 1922.
2) W. Pauli jr., diese Zeitschr. 21, 615, 1920.
3) Messungen verschiedener Autoren stimmen nicht ganz genau überein; sie ergeben nicht alle die ganzen Zahlen 9 und 14, sondern 9,2 bzw. 13,9 und 14,2. Doch übergehen wir diese Abweichungen im folgenden.

1) B. Cabrera, Journ. d. Phys. 3, 443, 1922.

Anzahl k der Bohrschen Magnetonen; alle geben von ganzen Zahlen abweichende Werte. Rechnen wir aber nun gemäß den Paulischen Überlegungen für die wahren Magnetonenzahlen $n_B = 1, 2, 3, \ldots$ die aus der Quantentheorie zu erwartenden scheinbaren Magnetonenzahlen in Bohrschen Einheiten, so ergibt sich für

$$\begin{array}{llllll} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \cdots \\ k_{\text{ber.}} = & 1{,}73 & 2{,}74 & 3{,}75 & 4{,}75 & 5{,}75 \cdots \end{array}$$

und hieraus

$$p_{W_{\text{ber.}}} = 8{,}6 \quad 13{,}7 \quad 18{,}7 \quad 23{,}7 \quad 28{,}7\,.$$

Wir finden also k und p-Werte, welche denen der ersten und zweiten horizontalen Zahlenreihe der Tabelle sehr nahe liegen, und fügen so in Reihe 3, 4 und 5 die entprechenden Werte n_B, $k_{\text{ber.}}$ und $p_{\text{ber.}}$ zu.

Es muß auffallen, wie merkwürdig gute Übereinstimmung zwischen $k_{\text{beob.}}$ und $k_{\text{ber.}}$ mit den genannten Voraussetzungen und der Annahme von sehr plausiblen Quantenzahlen n_B[1]) für die Ionen erzielt wird. Es kann nachgerade nicht geleugnet werden, daß die Anwendung der Richtungsquantelungstheorie sowohl auf die unter recht hohen Drucken stehenden Gase, als auch besonders auf Flüssigkeiten Bedenken zu erregen geeignet ist, wenn auch der letztere Fall, den wir in den entsprechenden Ausführungen diskutierten, durch die Anwendung der Theorie auf einfache Atomionen wieder besser begründet sein dürfte, als die Übertragung der Quantentheorie auf Moleküle wie NO und O_2, bei welchen bis jetzt jede Modellvorstellung versagt hat. Daß sich aus Salzkristallen und Salzlösungen fast immer sehr nahe dieselben Weißschen Zahlen ergeben, zeigt — von unserem Standpunkt aus betrachtet —, daß in den zur Messung der Suszeptibilität benutzten sehr starken magnetischen Feldern die „Kristall“- bzw. „Hydratations“kräfte die Richtungsquantelung höchstens stören, aber nicht zerstören. Man vergleiche hiermit auch die Überlegungen von O. Stern[2]) und W. Lenz[3]) über die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes und die freie Drehbarkeit der Atomionen in Kristallen, sowie das „Umklappen“ der Ionen im Magnetit in mehrere mögliche — nach Lenz kristallsymmetrisch — bestimmte Lagen. Wie dem auch sei — es ist wohl kaum ein Zufall, daß von den 9 experimentell gemessenen Magnetonwerten nach der Berechnung von Weiß 7 die Zahlenreihe

9 (2 mal) 14 19 24 (2 mal) 29

geben, während nur 2 Werte mit 16 und 26 herausfallen, wobei noch letzterer außerordentlich unsicher ist. Aber nicht nur für die Ionen der Eisengruppe in Kristallen und Lösungen der Salze findet man diese Zahlen; die folgende Tabelle gibt die bisher als zuverlässig angesehenen weiteren Weißschen Magnetonenzahlen in gleicher Anordnung wie in der ersten Tabelle:

	Pd[1])	Pt[1])	β = Nickel[2])	β = Eisen[2])	Mn_2O_3 γ = Eisen[2])	Mn_2O	MnO
$p_{W_{\text{beob.}}}$	8—10 (9)	8—9 (8,5)	8—9 (8,5)	10—12 (11)	19—20 (19,5)	24	30
$k_{\text{beob.}}$	1,8	1,7	1,7	2,2	3,9	4,8	6,0
$k_{\text{ber.}}$	1,73	1,73	1,73	(1,73)	3,75	4,75	5,75
n_B	1	1	1	(1)	3	4	5
$p_{\text{ber.}}$	8,7	8,7	8,7	(8,7)	18,7	23,6	28,7

Wir haben also weitere 8 paramagnetische Körper, welche sich unserer Zahlenreihe 9, 14, 19 ... zwanglos einfügen[3]). Und diesen Weißschen Zahlen entsprechen die Bohrschen, quantentheoretisch berechneten Momentzahlen (Impulsquanten) 1 (5 mal) 2 3 (2 mal) 4 (3 mal) 5 (2 mal). Es ist Sache der weiteren Forschung festzustellen, ob die zu der verwendeten Formel führende Anwendung der Theorie berechtigt ist, oder ob diese Formel durch einen Zufall zu dem richtigen Ergebnis führt. Daß die Ergebnisse der Magnetonenmessungen von Weiß, Cabrera u. a. der Quantentheorie widersprechen, ist auf jeden Fall vorerst nicht mehr zu begründen.

1) Vgl. auch A. Sommerfelds spektroskopische Berechnung der Magnetonenzahlen. Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923. Wir hoffen in absehbarer Zeit Messungen der magnetischen Momente dieser Metallatome im Normalzustande mitteilen zu können.

2) O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **1**, 147, 1920.

3) W. Lenz, diese Zeitschr. **21**, 613, 1920.

1) Neue Messungen von Foex.

2) Paramagnetische Messungen oberhalb des Curiepunktes.

3) Eine eingehende Diskussion s. in Artikel des Verf. in Bd. II der Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften (Verlag Springer; im Erscheinen begriffen).

Frankfurt a. M., 1. Juni 1923, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 3. Juni 1923.)

Der Halleffekt des wasserstoffbeladenen Palladiums.

Nach Messungen von stud. P. Raethjen mitgeteilt von W. Kaufmann.

Wenn auch die Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung in Metallen in ihrer ursprünglichen Form kaum mehr als haltbar anzusehen ist, so sind doch eine Reihe ihrer Konsequenzen soweit von der Erfahrung bestätigt worden, daß man ihre Grundannahmen immerhin noch als ein brauchbares heuristisches Prinzip ansehen kann.

Ein besonderes Interesse bieten zur Prüfung der Theorie offenbar solche Leiter, deren Widerstand durch Einflüsse physikalischer oder chemischer Art geändert werden kann, weil hier die Frage auftaucht, ob die Änderung einem Einfluß auf die „Weglänge", oder auf die „Zahl der freien Elektronen" im Sinne der ursprünglichen Drudeschen Theorie zuzuschreiben ist. Nun ist durch die Messungen von Fischer[1]) bekannt, daß der Widerstand des Palladiums durch Wasserstoffbeladung bis auf etwa das 1,7 fache steigt, daß also entweder die Weglänge oder die Zahl der Elektronen im gleichen Verhältnis verringert sein müßte. Da nun nach der Theorie die Konstante R des Halleffekts der Elektronendichte umgekehrt proportional, von der Weglänge aber unabhängig ist, so erschien eine Untersuchung dieses Effektes und seiner etwaigen Abhängigkeit von der H-Beladung von Interesse.

Bezüglich der versuchstechnischen Einzelheiten sei auf die demnächst erscheinende Dissertation des Herrn Raethjen verwiesen. Der Halleffekt wurde gemessen an einem von der Firma Heraeus in Hanau bezogenen Pd-Blech von $0{,}99 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke. Da die Verdickung des Blechs durch die H-Beladung nicht gemessen werden konnte, wurde die Dicke d_0 des unbeladenen Blechs der rechnerischen Bestimmung der Hallkonstante zugrunde gelegt. Es wurde also am beladenen Blech nicht eigentlich R, sondern $R' = R\frac{d_0}{d}$ bestimmt.

Es ergab sich, daß diese Größe R' innerhalb der zu erwartenden Fehler von 1,5 Proz. bei allen Beladungszuständen den gleichen Wert hat. Drei Zahlenwerte seien hier mitgeteilt:

1. im ursprünglichen Zustand . . . . . . $R = -7{,}27 \cdot 10^{-4}$
2. vollständig beladen ($w/w_0 = 1{,}71$) . . . $R' = -7{,}13 \cdot 10^{-4}$
3. entladen ($w/w_0 = 1{,}0$) . $R' = -7{,}14 \cdot 10^{-4}$

Hier kann die Differenz zwischen End- und Anfangswert recht wohl eine scheinbare sein, da das anfänglich glatte Blech bei der Beladung trotz aller Vorsichtsmaßregeln etwas knitterig und auch nach der Entladung nicht wieder völlig glatt wurde. Es ist also anzunehmen, daß durch diesen Umstand, der das Feld nur mit seiner zum Blech senkrechten Komponente zur Wirkung kommen ließ, bei 2. und 3. der Effekt zu klein erschien, zumal da auch bei allen Zwischenstufen der Beladung R' den gleichen Wert hatte. Es ergibt sich also das Resultat, daß R' bzw. R/d unabhängig von der Beladung ist.

Nimmt man mit Fischer eine Dickenvermehrung von etwa 3 Proz. durch die Beladung an, so ist also die eigentliche Hallkonstante R um ebensoviel vermehrt. Die etwaige Verminderung der Elektronendichte wäre also von gleicher Größenordnung anzusetzen, und somit die Vermehrung des spezifischen Widerstandes hauptsächlich als Folge einer verkürzten Weglänge zu betrachten, indem die H-Atome die Zwischenräume zwischen dem Kristallgitter der Pd-Atome versperren[1]).

Dieser Deutung widersprechen nun leider die Resultate bezüglich der Thermokraft des Pd. Messungen über die Thermokraft zwischen beladenem und unbeladenem Pd sind in früherer Zeit von R. M. Holmes[2]) ausgeführt, doch war hier nur der keine Zahlen enthaltende Bericht in den Phys. Ber. zugänglich. Eigene Versuche waren in Angriff genommen und zum Teil durchgeführt, als die Arbeit von Herrn Fritz Heimburg[3]) über denselben Gegenstand erschien. Danach beträgt die Thermokraft für eine Widerstandsvermehrung $w/w_0 = 1{,}70$ (entsprechend 900 Volumenteilen H in einem Volumenteil Pd) 17 Mikrovolt/Grad, und zwar fließt der Strom in der heißen Lötstelle vom unbeladenen zum beladenen Pd. Daraus folgt nach der Elektronentheorie (vgl. Müller-Pouillet IV, S. 1197, Gl. 8), daß die Elektronendichte im unbeladenen Pd geringer sein müsse, als im beladenen. Die zitierte Gleichung lautet:

$$e = R/F \lg \text{nat.} (n_a/n_b)$$

$$\begin{Bmatrix} n_a = \text{E.-D. im unbelad. } Pd \\ n_b = \text{E.-D. im belad. } Pd \end{Bmatrix}$$

oder

$$\lg \text{nat.} (n_a/n_b) = e \cdot F/R,$$

$$= -17 \cdot 10^{-6} \frac{96500}{8{,}3},$$

$$= -0{,}2,$$

$$n_a/n_b = 0{,}83.$$

1) Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.

1) Vgl. M. Yamada, Phil. Mag. (6) **45**, 241, 1923.
2) Science (N. S.) **56**, 201—202, 1922, Nr. 1442.
3) Diese Zeitschr. **24**, 149, 1923.

Dieses Resultat ist aber wiederum unvereinbar mit dem Befunde beim Halleffekt, denn es würde eine Verminderung der Hallkonstante von 20 Proz. bei der Beladung mit Wasserstoff verlangen. Die Folgerungen der Drudeschen Elektronentheorie zeigen sich hier also als nicht erfüllt.

(Eingegangen 5. Juni 1923.)

Ein Beitrag zu der Frage, welche Art korpuskularer Strahlung als Ursache des Polarlichtes anzusehen ist.

Von Hermann Bongards.

Daß die Lichterscheinungen in den höheren Schichten der Erdatmosphäre, die wir als Polarlicht bezeichnen, einer von der Sonne ausgehenden elektrischen Strahlung ihren Ursprung verdanken, daran besteht wohl heute kein Zweifel mehr. Die Frage nach der Natur der Strahlung kann aber noch keineswegs als gelöst betrachtet werden. Das Problem, ob es sich um negative oder positive Strahlen handelt, kann auch heute noch nicht als restlos geklärt angesehen werden. Unter dem Begriff „negative Strahlen" soll hier die Gesamtheit der Strahlen verstanden werden, deren Träger Elektronen — negative Korpuskeln — sind, d. h. Strahlen von der Art der Kathoden- und β-Strahlen der radioaktiven Substanzen. Unter der Bezeichnung „positive Strahlen" soll die Gesamtheit der Strahlen zusammengefaßt werden, deren Träger Atome, Ionen und Atomkerne sind, also Strahlen von der Art der Anodenstrahlen, Kanalstrahlen und der α-Strahlen radioaktiver Elemente, ohne Rücksicht darauf, daß in diesen Kategorien auch negativ geladene Träger beobachtet werden. Von diesen beiden Grundklassen der Korpuskularstrahlen haben die Elektronenstrahlen den Vorzug größerer Einfachheit, da als Träger der Strahlung nur Elektronen zu betrachten sind, Korpuskeln, deren Eigenschaften uns ziemlich genau bekannt sind. Die bahnbrechenden Untersuchungen von Birkeland[1]) und Störmer[2]) schienen auch zunächst eine befriedigende Erklärung zu versprechen mit der Annahme, daß es sich um Elektronenstrahlen handele, doch zeigten sich nichtsdestoweniger noch einige Diskrepanzen zwischen Theorie und Beobachtung. Vegard[3]) versuchte diese Unstimmigkeiten dadurch zu beheben, daß er α-Strahlen, also doppelt ionisierte Heliumatome, als Träger der Strahlung annahm. Auf Grund weiterer Beobachtungen und eingehender Untersuchungen, namentlich über die Absorption der Strahlen und die Verteilung der Lichtintensität gab er diese Hypothese wenigstens für die Hauptformen der Polarlichter wieder auf, so daß gegenwärtig wohl die hervorragendsten Vertreter der Polarlichtforschung übereinstimmend als Ursache der häufigsten und glänzendsten Lichterscheinungen einer Strahlung zuschreiben, deren Träger Elektronen sind.

1) Archives des sciences physiques et naturelles, Genève 1896, S. 497; Expéd. norvég. 1899—1900 pour l'étude des aurores boréales, Videnskabsselskabets Skrifter 1901, Christiania.
2) Archives des sciences physiques et naturelles, Genève 1907 u. 1911.
3) Diese Zeitschr. **12**, 1185, 1911.

Neben der räumlichen Vermessung der Polarlichter scheint vor allem die spektralanalytische Untersuchung die Möglichkeit eines Aufschlusses über die Natur der Strahlung zu bieten. Die genaue Vermessung des Polarlichtspektrums ist aber infolge der geringen Lichtstärke der einzelnen Linien mit recht erheblichen Schwierigkeiten verbunden. So enthalten namentlich die älteren Messungen, die von Carlheim-Gyllenskiöld[1]) mit eigenen Beobachtungen zusammengestellt sind, eine Reihe von Wellenlängenbestimmungen der Polarlichtlinien, die recht erhebliche Abweichungen voneinander zeigen. Eine Folge dieser Unsicherheit war eine große Anzahl verschiedener Deutungen, die zum Teil recht phantastisch anmuten. Nach diesen Ergebnissen kann man wohl nicht umhin, sich der Ansicht H. Kaysers[2]) anzuschließen, daß bei dem völligen Ungenügen der Messungen ein Vergleich mit irdischen Spektren vollkommen illusorisch ist. Erst Messungen in neuester Zeit haben eine genauere Bestimmung einiger Linien im Nordlichtspektrum ergeben. Vegard[3]) hat im kurzwelligen Teil die Wellenlängen einiger Linien spektrographisch ziemlich genau bestimmen können und findet weitgehende Ähnlichkeit namentlich mit dem von Kanalstrahlen angeregten Spektrum des Stickstoffs. Eine genaue Wellenlängenmessung der Hauptlinie im grünen Teil des Spektrums scheint infolge der geringen Empfindlichkeit der photographischen Platten in diesem Wellenbereich spektrographisch nicht möglich zu sein. Es ist schon von Wiechert darauf hingewiesen worden, daß diese Linie auch in mittleren Breiten am nächtlichen Himmel zu beobachten ist. Slipher[4]) hat als Wellenlänge dieser Linie im Mittel aus drei Beobachtungen den Wert $\lambda = 5578{,}05$ gefunden. Neuerdings hat dann wiederum Vegard[5]) die Wellen-

1) Observations faites au Cap Thordsen, Spitzberg, Tome II: 1, Aurores boréales, S. 166/167. Stockholm 1886.
2) H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. V, S. 58. Leipzig 1910.
3) Diese Zeitschr. **14**, 677—681, 1913.
4) Astrophys. Journ. **49**, 266, 1919.
5) Geofysiske Publ., Vol. II, No. 5.



länge der charakteristischen Polarlichtlinie als $\lambda = 5578{,}2\ (\pm 1)$ Å gemessen. Die Übereinstimmung ist so gut, daß man wohl die Wellenlänge von 5578 als zuverlässig betrachten darf. Damit ist erwiesen, daß die Nordlichtlinie nicht, wie man vor allem nach den Untersuchungen von Stark[1]) lange Zeit annahm, mit der Doppellinie im Bogenspektrum des Stickstoffs $\lambda\ 5560-5565$ Å identisch ist. Vegard l. c. hat die Linie mit einer Reihe von Linien anderer in Betracht kommender Gase verglichen, findet aber eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze nur in zwei Fällen. Im Viellinienspektrum des Wasserstoffs ist eine Linie $\lambda = 5578{,}3$ von Hasselberg beobachtet. Diese Übereinstimmung hält Vegard aber wohl mit Recht für zufällig, da das zweite Spektrum des Wasserstoffs so reich an Linien ist, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenfallens mit irgendeiner gegebenen Linie sehr groß ist. Ferner ist die betreffende Wasserstofflinie sehr schwach, und es ist nicht anzunehmen, daß sie im Nordlicht allein so stark erscheint, da die relative Intensität der Linien im zweiten Wasserstoffspektrum sehr konstant ist. Auch im blauen Spektrum des Argons findet sich eine Linie $\lambda = 5577{,}98$[2]), deren Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenze mit der Nordlichtlinie übereinstimmt. Vegard glaubt, nicht annehmen zu können, daß die Nordlichtlinie vom Argon herrührt, da dieses Gas ein wesentlich größeres Molekulargewicht habe als Stickstoff, und Argon praktisch nicht vorkommen könne in der Nordlichtregion oberhalb 100 km. Auf Grund dieses Ergebnisses fühlt sich Vegard zu der Annahme gedrängt, daß die grüne Linie dem hypothetischen leichten „Geokoronium" A. Wegeners[3]) zuzuschreiben ist, das dann allerdings einen Atombau haben müsse, der völlig verschieden ist von dem aller bekannten Elemente. Infolge dieser Schwierigkeit betrachtet Vegard die Annahme eines unbekannten leichten Gases als einen letzten Ausweg, wenn alle anderen möglichen Wege zur Erklärung der Nordlichtlinie versagen.

Einen Dopplereffekt findet Vegard bei der grünen Linie nicht, trotz stärkster Verengerung des Spaltes. Wenn die Linie also Dublettcharakter hätte, so könnten die Komponenten keine größere Wellenlängendifferenz aufweisen, als 1 Ångströmeinheit. Wenn die Nordlichtlinie von den bewegten Trägern der Strahlung selbst herrührte, so könnte deren Geschwindigkeit nach Ansicht Vegards nicht größer sein als 3×10^7 cm/sec. Strahlen von so geringer Geschwindigkeit könnten aber nicht so tief in die Atmosphäre eindringen, wie es die Nordlichtstrahlen tun. Gegen diesen Schluß wäre nichts einzuwenden, wenn man bei positiven Strahlen aus der Größe des Dopplereffektes auf die Geschwindigkeit der bewegten Atome und Atomrumpfe schließen dürfte. Das scheint aber nach den Erfahrungen an Kanalstrahlen im Laboratorium zum wenigsten zweifelhaft. Aus den Beobachtungen von Stark[1]) geht hervor, daß die Dopplerverschiebung bei Kanalstrahlen eine Grenze hat, während es Kanalstrahlen höherer Geschwindigkeiten gibt. Ferner sind die schnelleren Strahlen gar nicht weniger magnetisch ablenkbar, als die langsameren. Bei Wasserstoff liegt die Grenze, der der Dopplerstreifen zustrebt, bei einer Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, die ungefähr einer Spannung von 12000 Volt entspricht[2]). Ein analoges Verhalten findet Wilsar für Sauerstoff und Stickstoff, nur daß die Grenzspannung bei diesen höher liegt. Die Lichtemission wird von einer Grenze ab mit zunehmender Geschwindigkeit kleiner und man wird annehmen können, daß sie oberhalb einer bestimmten Geschwindigkeit aufhört. Nach Gehrcke[3]) wird man diese Beobachtungen so zu deuten haben, daß in verdünnten Gasen Masseteilchen, die eine gewisse Geschwindigkeit erreichen, negative Elektronen abspalten. Mit dieser Auffassung stimmen auch neuere Versuche von W. Wien überein, der aus einem Kanalstrahlenbündel einen neutralen Strahl magnetisch ausblendete und zeigte, daß auf seinem weiteren Wege die fliegenden neutralen Partikelchen zum Teil wieder positive Ladung annehmen. Dorn[4]) hat bei vielen Linien des Argonspektrums den Dopplereffekt beobachtet. Nach W. Wien[5]) ist bei allen einatomigen Gasen der Dopplereffekt sehr schwach im Vergleich zur unverschobenen Spektrallinie. Das läßt vermuten, daß bei einatomigen Gasen die Abspaltung von Elektronen nach dem Überschreiten einer gewissen Geschwindigkeitsgrenze schneller vor sich geht, als bei den mehratomigen Gasen. Alle derartigen Beobachtungen legen die Annahme nahe, daß mit gesteigerter Geschwindigkeit die Träger der positiven Strahlen mehr und mehr Elektronen verlieren und schließlich zu bloßen Atomkernen werden können. [Diesen Grenzfall finden wir in den α-Strahlen der radioaktiven Substanzen verwirklicht, deren Träger bloße Heliumkerne bilden.] Ein solcher

1) Ann. d. Phys. **54**, 598, 1918.
2) Eder u. Valenta, Spektralanalytische Untersuchungen des Argons. Denkschr. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien, **64**, 22, 1897.
3) Diese Zeitschr. **12**, 170, 214, 1911.

1) Diese Zeitschr. **11**, 177, 1910.
2) W. Wien, Handwörterbuch d. Naturw., Bd. 5, S. 670.
3) W. Wien, Handwörterbuch d. Naturw., Bd. 1, S. 466.
4) Diese Zeitschr. **8**, 589, 1907.
5) Handb. d. Radiologie, Bd. IV, S. 131.

Kern wird in Ermangelung eines Elektrons nicht leuchten können. Es ist auch unmittelbar verständlich, daß er, indem er mit enormer Geschwindigkeit ein ruhendes Gas durchsetzt, kein Elektron festhalten und auf seiner Bahn an sich reißen kann. Erst wenn sich seine Geschwindigkeit infolge von zahlreichen Zusammenstößen mit Gasmolekülen auf einen bestimmten Wert erniedrigt hat, wird das Teilchen zu leuchten beginnen, indem es Elektronen aus der Umgebung aufnimmt. Dieses Leuchten wird so lange andauern, bis die Geschwindigkeit eine bestimmte untere Grenze erreicht. Ein Atomkern, der etwa von der Sonne in die Erdatmosphäre mit nahezu Lichtgeschwindigkeit eintritt, wird bis zu seiner völligen Absorption alle Geschwindigkeitsstufen bis o nacheinander annehmen. Leuchten wird er aber nur in einem ganz bestimmten Intervall, das vermutlich bei einer Größenordnung von 10^7 bis 10^8 cm/sec liegen wird. Wir werden also, wenn wir bei positiven Strahlen keinen Dopplereffekt finden, der einer höheren Geschwindigkeit entspricht, daraus keinen Schluß auf die Anfangsgeschwindigkeit und auf die Durchschlagskraft des Teilchens ziehen dürfen. Die Grenzen des Geschwindigkeitsintervalls, innerhalb deren ein Argonatom leuchtet, sind scheinbar bisher noch nicht gemessen worden. Daß aber solche Grenzen ganz allgemein für alle Atome existieren, ist sehr wahrscheinlich und wird ohne allzu große Schwierigkeiten experimentell nachzuweisen sein. Man wird unter diesen Umständen also die Möglichkeit nicht von der Hand weisen können, daß bewegte Argonatome als Ursache der Nordlichtlinie in Betracht kommen können.

Die Wahrscheinlichkeit, daß in den höheren Schichten der Atmosphäre ruhendes Argon vorhanden ist, ist zwar gering, aber auch nicht völlig abzulehnen, solange wir über die Zusammensetzung der oberen Atmosphäre nur auf Grund theoretischer Überlegungen etwas aussagen können. Die Annahme, daß in den oberen Schichten der Atmosphäre erhebliche Vertikalbewegungen fehlen, kann durchaus nicht als sichergestellt gelten, zumal uns jeder Anhalt über die Temperaturverhältnisse in Höhen über 30 km fehlt. Die Voraussetzung, daß in größeren Höhen die Schichtung der Gase nach dem Daltonschen Gesetz erfolgt ist, setzt voraus, daß völliges Diffusionsgleichgewicht herrscht. Es ist nun aber leicht einzusehen, daß stärkere Vertikalbewegungen, wie sie etwa bei Vulkanausbrüchen vorkommen, dieses Diffusionsgleichgewicht in erheblichem Maße stören. Wie langsam es sich dann wieder herstellt, sieht man z. B. daraus, daß noch jahrelang nach dem Ausbruch des Krakatoa Trübung und Wolken in den oberen Schichten der Atmosphäre beobachtet wurden. Nimmt man hinzu, daß in vulkanischen Gasen Argon in verhältnismäßig erheblichen Mengen gefunden worden ist[1]), so wird man, wenn man in ca. 100 km Höhe aus Spektralbeobachtungen Anzeichen für das Vorkommen von Argon findet, diese Tatsache nicht ohne weiteres mit dem Hinweis auf das hohe Atomgewicht des Argons beiseite schieben dürfen. Auch thermodynamisch nimmt Argon mit den Edelgasen eine Sonderstellung ein. Da der Wert des Verhältnisses seiner spezifischen Wärmen mit 1,66 größer ist als der der mehratomigen Gase, beispielsweise des Stickstoffs (1,42), so wird eine Menge Argon, adiabatisch unter höheren Druck gebracht, eine erheblich höhere Temperatur annehmen als unter gleichen Bedingungen eine Menge Stickstoff. Dieses Verhalten wird die Durchmischung aus der Höhe nach dem Boden zu noch weiter behindern.

Es wird also nicht als aussichtslos betrachtet werden können, noch eingehender zu untersuchen, ob etwa weitere Anzeichen dafür sprechen, daß die grüne Nordlichtlinie mit der Linie 5577,98 des Argonspektrums identisch ist. Der Linienreichtum der Argonspektren einerseits und die Unsicherheit der Bestimmung der übrigen Linien des Nordlichts andererseits lassen es dagegen nicht vorteilhaft erscheinen, diese Anzeichen allein darin zu suchen, daß eine Reihe von Nordlichtlinien mit Argonlinien innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Argon hat bekanntlich mehrere Spektren, je nach der Art der Anregung. Vor allem unterscheiden sich wesentlich das sogenannte „rote" und das „blaue" Spektrum. Das erstere entsteht bei schwächerer, das zweite bei stärkerer elektrischer Anregung im Geißlerrohr. K. Friedersdorff[2]) findet, daß die Linien des roten Argonspektrums einfach geladene, die des blauen doppelt und dreifach geladene Träger haben. Die Linie 5577,98 gehört nur dem „blauen" Argonspektrum an, entsteht also erst bei mehrfacher Ionisierung der Argonatome.

H. C. Vogel[3]) hat im Jahre 1871 von der Sternwarte Bothkamp bei Kiel aus Nordlichter beobachtet und die Wellenlänge einiger Linien gemessen. Die bei diesen Messungen verwendete Sorgfalt und der verhältnismäßig geringe Fehler bei der Bestimmung der Wellenlänge der Hauptlinie (am 11. Februar 1871 $\lambda = 5574$ Å.-E. aus 10 Einstellungen), lassen auch für die Messungen

1) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Solfatara gases (Nature **58**, 269, 1898); Mem. fisiche (5) **5**, 25—82, 1904.

2) Ann. d. Phys. **47**, 737, 1915.

3) Pogg. Ann. **146**, 571, 1872.

der übrigen Linien auf einen ziemlich hohen Grad von Zuverlässigkeit schließen. Vogel hat außer der Hauptlinie am 9. April 1871 unter anderem zwei weitere Linien, die sogenannte „rote Nordlichtlinie", die nicht immer sichtbar ist, ($\lambda = 6297$) und eine ziemlich helle Linie ($\lambda = 5189$) gemessen. Diese beiden Linien stimmen recht gut mit den Linien des roten Argonspektrums: $\lambda = 6297,15$ (Intensität 5 nach Paschen und Runge) und $\lambda = 5188,46$ (Intensität 5 nach Kayser) überein (oder 5187,47 Intensität 5 nach Eder und Valenta). Vogel bemerkt nun zu der zweiten Linie ($\lambda = 5189$): „Diese Linie ist, wenn gleichzeitig die rote Linie erscheint, recht hell, sonst mit der vorhergehenden an Intensität gleich". Zur Hauptlinie bemerkt er: „Hellste Linie des Spektrums, wird beim Auftreten der roten Linie merklich schwächer". Die Linie $\lambda = 6297,15$ tritt nur im roten Argonspektrum auf, während die von Eder und Valenta gemessene Linie $\lambda = 5187,47$ sowohl im roten, wie im blauen Spektrum auftritt, bei stärkerer Anregung aber an Intensität verliert. Beim Übergang des roten zum blauen Argonspektrum wird also die Linie $\lambda = 6297,15$ verschwinden, während die Linie 5187,47 lichtschwächer wird. Es hat also die von Vogel beobachtete Intensitätsschwankung große Ähnlichkeit mit der Übergangserscheinung im Argonspektrum. Die Linie $\lambda = 5577,98$ erscheint nur bei starker Anregung im blauen Argonspektrum. Nimmt man an, daß die Träger der Nordlichtstrahlen mit hoher Geschwindigkeit in die Atmosphäre eintretende Argonkerne sind, so erscheint es einleuchtend, daß gerade die Linie, die bei starker Anregung erscheint, zur Hauptlinie wird, daß bei partiell geringerer Anregung bzw. an Stellen, wo keine mehrfach ionisierten Argonatome vorhanden sind, die rote Linie auftritt, mit ihr zugleich die Linie 5189 (Vogel) intensiv wird, während die Hauptlinie an Intensität einbüßt. Es ist in diesem Zusammenhang nicht ohne Interesse, daß nach Eder und Valenta das rote und blaue Spektrum des Argons nicht leicht unvermischt zu erhalten sind. Je nach den Versuchsbedingungen herrscht das eine oder andere vor; das „blaue" bei geringerem Druck und intensiverer elektrischer Anregung, das „rote" bei höherem Druck und geringerer Stromdichte. Eine genauere Wellenlängenmessung der Linien des Nordlichts, wie sie seit langer Zeit angestrebt wird, scheint also in Verbindung mit einer eingehenden Untersuchung des spektralen Verhaltens der Argonkanalstrahlen am ehesten geeignet zu sein, die Frage zu klären, ob Argonionen als Träger der Nordlichtstrahlen anzusehen sind.

Die neueren Untersuchungen, die von Vegard und Krogneß[1]) auf Grund eines außerordentlich reichhaltigen Materials ausgeführt wurden, zeigen ein charakteristisches Merkmal, was die Höhenlage der unteren Grenze der häufigsten Nordlichtformen anlangt. Es ergaben sich nämlich zwei deutlich ausgeprägte Häufigkeitsmaxima bei etwa 100 und 106 km Höhe. Auch Störmer[2]) weist verschiedentlich auf die Existenz des mehrfachen Maximums hin, die sich hier freilich deutlicher in Einzelfällen, als bei der statistischen Bearbeitung des Gesamtmaterials zeigt. Immerhin ist wohl an der Realität des doppelten Maximums nicht zu zweifeln. Besonders scharf tritt es in der Tabelle auf, in der Vegard und Krogneß[3]) die Höhenverteilung einer Reihe von Punkten zusammenstellen, die von ihnen unter den günstigsten Bedingungen ausgemessen worden sind:

Höhenstufe	Zahl der Punkte
95—97	0
97—99	6
99—101	18
101—103	5
103—105	8
105—107	27
107—109	2
109—111	0

Diese Häufigkeitsmaxima sind besonders charakteristisch für die drei häufigsten Formen des Nordlichts, nämlich die Draperien, die draperieförmigen Bogen und die diffusen Bogen. Vegard und Krogneß haben[4]) eine Zusammenstellung der geographischen Verteilung der Banden und der mittleren Höhe von deren unterer Grenze gegeben, die zeigt, daß in zahlreichen Fällen Banden, deren untere Grenzen verschieden sind, auch räumlich voneinander getrennt liegen. Aus dieser Zusammenstellung wurden die Fälle ausgewählt, an denen nur zwei ausgesprochene Höhenstufen sich zeigten. Diese Fälle wurden in zwei Gruppen geteilt. Der ersten Gruppe wurden alle die Beobachtungen zugeteilt, die an einem einzigen Tage, dem 24. März 1914, gemacht waren, der zweiten die übrigen. Gruppe I enthält 17, Gruppe II 15 Fälle. Dann wurden für beide Gruppen die Mittelwerte der gleichzeitig in tieferer und höherer Lage beobachteten unteren Grenzen gebildet. Für Gruppe I ergab sich als mittlere Höhe in tieferer Lage 104,6, in höherer 112,3 km; für Gruppe II waren die entsprechenden Werte 104,9 und 112,8 km. Die Höhendifferenz betrug also 7,7 bzw. 7,9 km. Die

1) Geofysiske Publ., Vol. I, No. 1. Christiania 1920.
2) Geofysiske Publ., Vol. I, No. 5. Christiania 1921.
3) Geofysiske Publ., Vol. I, No. 1, S. 107. Christiania 1920.
4) A. a. O. S. 114 u. 115, Tafel XXV—XXVII.



Übereinstimmung der Zahlen aus beiden Gruppen ist also recht gut. Dagegen sind die mittleren Höhen sowohl wie die Höhendifferenz etwas größer, als die von Vegard und Krogneß aus dem gesamten Material berechneten Werte der Häufigkeitsmaxima. Unter der Voraussetzung, daß alle Strahlen mit der gleichen Geschwindigkeit in die Atmosphäre eintreten, kann man nun das Verhältnis der Reichweiten der den zwei Höhenstufen zugeordneten Strahlengattungen bestimmen, indem man das Verhältnis der Wasserstoffäquivalente bildet, die den Luftsäulen oberhalb der beiden Höhenstufen entsprechen. R. Swinne hat diese Wasserstoffäquivalente für positive Strahlen berechnet[1]). Er findet für 10 km Höhe 12,01, für 120 km 9,56 $[g/cm^2] \times 10^3$. Durch graphische Interpolation findet man für 105 km 11,4, für 106 km 11,3 und für 113 km 10,5 $[g/cm^2] \times 10^3$. Als Verhältnis der Reichweiten von Strahlen, die in 106 und 100 km endigen, berechnet sich als 0,94, in 113 und 105 km als 0,92.

Es soll nun angenommen werden, daß die Träger der Nordlichtstrahlen Argonkerne sind, die mit gleicher Geschwindigkeit in die Erdatmosphäre eintreten. Die Arbeiten von Aston[2]) haben gezeigt, daß zahlreiche Elemente aus Isotopen bestehen, die sich lediglich durch ihr Atomgewicht, nicht durch andere physikalische oder chemische Eigenschaften unterscheiden. Für das Element Argon sind zwei Isotope vom Atomgewicht 36 und 40 festgestellt worden. Wenn die Träger der Nordlichtstrahlen ein Gemisch von Atomkernen beider Isotopen sind, so wird ihnen je nach ihrem Atomgewicht verschiedene Reichweite zukommen und die Reichweiten werden sich bei gleicher Geschwindigkeit wie die Atomgewichte verhalten, ihr Verhältnis also 0,90 betragen. Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem oben aus den Wasserstoffäquivalenten berechneten Verhältnis überein. Die Annahme, daß als Träger der Nordlichtstrahlen Argonkerne zu betrachten sind, würde also eine ausreichende Erklärung für das doppelte Häufigkeitsmaximum zwischen 100 und 115 km bieten.

Daß von der Sonne nicht nur Elektronenstrahlen, sondern auch positive oder Massestrahlen ausgehen, wird von den Astrophysikern als sehr wahrscheinlich angesehen. Vor allem in den Protuberanzen vermutet man Gasströme, die durch elektrische Kräfte hohe Geschwindigkeiten erhalten. In den Protuberanzen sind nach Pringsheim[3]) Geschwindigkeiten bis zu 8×10^7 cm/cec^{-1} beobachtet worden. Nach Schäberle[1]) vermögen Masseteilchen, deren Anfangsgeschwindigkeit den Betrag von 6×10^7 cm/sec^{-1} übersteigt, bei zu vernachlässigender Reibung in der Atmosphäre sich dem Bereich der Sonnenanziehung zu entziehen und werden in den Weltenraum ausgestrahlt. Die Theorie von Julius faßt freilich die Protuberanzen nicht als bewegte Gasmassen, sondern als durch anomale Dispersion der Gase verursacht auf. Gegen diese Auffassung wird aber ein gewichtiger Einwand geltend gemacht: daß die Protuberanzen im Lichte des Kalziums, Heliums und Wasserstoffs fast genau die gleiche Größe und Form zeigen. Es müßte also entweder den Linien dieser drei Elemente die gleiche anomale Dispersion zukommen, oder die Dichtigkeiten der drei Elemente müßten stets in einem solchen Verhältnis vorkommen, daß gleich starke Wirkungen entstehen; beide Annahmen sind höchst unwahrscheinlich und stehen mit Laboratoriumsversuchen in Widerspruch[2]). Die Annahme, daß es sich bei den Protuberanzen um bewegte Gasmassen von hoher Geschwindigkeit handelt, ist also recht wahrscheinlich. Daß Geschwindigkeiten von der Größenordnung 10^7 cm sec^{-1} selten beobachtet werden, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen die schnell bewegten Atome ihre Elektronen schon unterhalb dieser Geschwindigkeitsgrenze abspalten und dadurch ihre Fähigkeit zu leuchten einbüßen.

Von den drei am häufigsten in den Protuberanzen beobachteten Elementen Kalzium, Helium und Wasserstoff interessiert hier vor allem das Kalzium wegen seiner Nachbarschaft zu Argon im periodischen System der Elemente. Nach den neueren Anschauungen vom Atombau besteht ein Kalziumatom vom Atomgewicht 40 aus 10 Heliumkernen und aus 4 Elektronenschalen, die mit 2, 8, 8, 2 Elektronen besetzt sind, die Kernladung beträgt also $20e$, wo e das Elementarquantum bedeutet. Ein Argonatom vom Atomgewicht 36, Kernladung $18e$, besteht aus 9 Heliumkernen mit 3 Elektronenschalen von der Besetzung 2, 8, 8; ein Argonatom vom Atomgewicht 40 wird als isotop die gleiche Kernladung tragen, sein Kern wird aber außer 10 Heliumkernen noch 2 Kernelektronen aufweisen. Die Besetzung der Elektronenschalen ist ebenfalls 2, 8, 8. Die Kerne der Isotopen des Argons sind also nahezu ebenso gebaut wie der Kern des Kalziumatoms vom Atomgewicht 40,07. Das Verhalten der radioaktiven Stoffe hat gezeigt, daß ein Element infolge spontanen Kern-

1) Diese Zeitschr. **17**, 531, 1916.
2) Phil. Mag. **39**, 449 u. 611, 1920.
3) Physik der Sonne, S. 177. Leipzig u. Berlin 1910.

1) Scheiner-Graff, Astrophysik, 2. Aufl., S. 229. Berlin u. Leipzig 1922.
2) Scheiner-Graff, a. a. O. S. 227.

zerfalls in ein anderes übergehen kann. Nun zeigen sich aber gerade bei den im periodischen System zwischen den Erdalkalien und den Edelgasen liegenden Alkalien radioaktive Erscheinungen. So sendet das zwischen Kalzium und Argon stehende Kalium β-Strahlen aus und nach den Fajans-Rutherfordschen Verschiebungssätzen entsteht aus dem ein Kernelektron in Form eines β-Strahls aussendenden Kaliumatom ein Kalziumatom. Ein Kalziumatom wird durch Verlust eines Heliumkerns, wie er im α-Strahl ausgesandt wird, zu einem Argonkern vom Atomgewicht 36, während durch Hinzutritt von zwei Kernelektronen ein Argonatom vom Atomgewicht 40 entstehen würde. Kalziumatome sind noch in den höchsten Schichten der Sonnenatmosphäre gefunden, in etwa 24000 km Höhe. Trotz des hohen Atomgewichts ist also die Maximalhöhe des Kalziumdampfs etwa doppelt so hoch als die des Wasserstoffs, die nur 12800 km beträgt. Die Annahme, daß aus der Sonnenatmosphäre Kalziumatomkerne in den Weltenraum austreten, ist nach dem Vorhergehenden nicht unwahrscheinlich. Nehmen wir nun einmal weiter an, ein solcher Kalziumkern, bestehend aus zehn Heliumkernen, sei bei solcher Geschwindigkeit ohne Elektronenhülle unstabiler als ein Argonkern mit nur neun Heliumkernen oder ein ebensolcher, bei dem der zehnte Heliumkern durch zwei weitere Kernelektronen fester gebunden ist, dann ist es denkbar, daß ein solcher Kalziumkern entweder durch Abspaltung eines Heliumkerns oder durch Hinzutreten von zwei Kernelektronen zu einem stabileren Gebilde wird, das befähigt ist, mit hoher Geschwindigkeit seinen Weg im Weltenraum fortzusetzen. Je nach der Wahrscheinlichkeit, die für die Abspaltung eines Heliumkernes oder den Hinzutritt von Kernelektronen besteht, wird also unter Umständen eine als Kalziumkern von der Sonne ausgehende Korpuskel in die Erdatmosphäre als Argonkern vom Atomgewicht 36 bzw. 40 eintreten. Da Ladung und Masse der Korpuskeln in dem elektrischen Feld, das ihre Bewegung verursachte, gleich war, so werden sie mit gleicher Geschwindigkeit in die Erdatmosphäre eintreten. Die Korpuskel mit dem Atomgewicht 40 wird aber eine etwas größere Reichweite haben, als die mit dem Atomgewicht 36. Auf ihrem Wege in der Erdatmosphäre werden die Kerne, sobald ihre Geschwindigkeit unter einen gewissen Wert gesunken ist, Elektronen an sich reißen und damit zu leuchten beginnen. Die Lichtverteilung längs einer solchen Bahn würde dann mit der in den häufigsten Nordlichtformen (vor allem der Draperien) beobachteten wahrscheinlich befriedigend übereinstimmen. Diese Übereinstimmung würde aber nicht zu finden sein beim Vergleich mit der Lichtverteilung längs einem typischen Strahl. Vegard hat sich besonders infolge dieser Diskrepanz veranlaßt gesehen, seine Hypothese aufzugeben, daß als Träger der Nordlichtstrahlen Heliumkerne zu betrachten seien[1]). Das Leuchten der typischen Strahlen beginnt schon in großen Höhen und die Lichtverteilung ist längs der ganzen ausgedehnten Bahn viel gleichmäßiger als etwa bei den Draperien. Eine derartige Lichtverteilung ist aber dann zu erwarten, wenn der Träger des Nordlichtstrahls nicht als bloßer Kern, sondern als Atom in die Atmosphäre eintritt, d. h. wenn der Kern bei seinem Eintritt in die Erdatmosphäre Gelegenheit hat, Elektronen in seinen Bereich zu ziehen. Trotz hoher Geschwindigkeit ist dieser Fall denkbar, wenn er etwa unter spitzem Winkel ein Bündel Elektronenstrahlen von wenig abweichender Richtung passiert, deren Geschwindigkeit von der seinen nicht allzu verschieden ist. Dann wird der Kern schon oberhalb der kritischen Geschwindigkeitsgrenze die Möglichkeit haben, seine Elektronenhülle auszubilden und zu leuchten. Ein zahlreicheres Auftreten von typischen Strahlen würde dann also andeuten, daß gleichzeitig mit den positiven auch negative Korpuskularstrahlen in die Erdatmosphäre eindringen, deren Ursprungsort auf der Sonne wesentlich verschieden sein kann von dem der positiven Strahlen. Über die Reichweite der typischen Strahlen liegen verschiedene Beobachtungen vor, die nicht ganz übereinstimmen. K. Wegener[2]) hat beobachtet, daß der einzelne Strahl, je höher er aufzuleuchten beginnt, um so tiefer hinabtaucht, während nach Vegard u. Krogneß[3]) die untere Grenze der typischen Strahlen höher liegt, als die der Bogen und Draperien. Diese letztere Beobachtung, die sich auf ein reichhaltigeres Material stützt, könnte man unter den obigen Voraussetzungen so erklären, daß die Absorption des Kernes mit Elektronenhülle früher erfolgt, als die des bloßen Kernes, während die Erklärung der Beobachtung K. Wegeners wohl durch die Annahme eines der Richtung des Strahls entgegengesetzt gerichteten elektrischen Feldes möglich wäre, das die bloßen Kerne mit größerer Ladung stärker bremst, als die Atome und Ionen, deren Kernladung durch Elektronen ganz oder zum Teil kompensiert ist.

Vergegenwärtigt man sich diese Möglichkeiten im Zusammenhang, so leuchtet es ein, daß eine Arbeitshypothese, die als Träger der Nordlichtstrahlen Argonatome annimmt, nicht so aus-

1) Vegard u. Krogneß, a. a. O., S. 166.
2) Schriften der Wissenschaftl. Gesellsch. in Straßburg, 21. Heft, S. 52, 1914.
3) Vegard u. Krogneß, a. a. O., S. 106.

sichtslos ist, wie das auf den ersten Blick erscheint. Ich habe schon früher[1]) auf Grund von Beobachtungen der radioaktiven Beimengungen der Atmosphäre wahrscheinlich gemacht, daß ein anderes Edelgas, die Radiumemanation durch Massestrahlung von der Sonne in die Atmosphäre gebracht wird. Der Heliumkern ist uns als Träger der α-Strahlen geläufig. Vielleicht ergibt eine weitere Untersuchung Anhaltspunkte dafür, daß ein Teil der Edelgase in der Atmosphäre überhaupt solcher Massestrahlung seinen Ursprung verdankt.

1) Bongards, diese Zeitschr. **21**, 141, 1920 u. **24**, 16, 1923.

(Eingegangen am 20. Mai 1923.)

Vorlesungsversuch der Isolierung radioaktiver Substanzen durch Rückstoß.

Von Erich Marx und Lothar Wolf.

Die Methode der Isolierung radioaktiver Substanzen durch Rückstoß wurde auf Grund eines Experiments von Miß Brooks durch Rutherford begründet. Durchschlagende Erfolge erzielten mit ihr vor allen O. Hahn, Ruß und Makower sowie O. Hahn und L. Meitner. Für das Wesen der Radioaktivität ist wohl keine Trennungsmethode instruktiver als diese, und so wird es vielleicht nicht unwillkommen erscheinen, daß wir eine einfache Anordnung angeben, mit der wir vollkommen sicher einem großen Auditorium innerhalb des Verlaufs einer Vorlesung die Methode quantitativ demonstrieren können.

Die von Geiger und Makower[1]) angegebene Anordnung mit Elektroskop (Beobachtung der gesamten Abfallkurve in der Ionisationskammer) eignet sich gut für ein radiologisches Praktikum. Für die Demonstration wird man an Stelle des Elektroskops das Spiegelelektrometer verwenden und statt zeitlicher Beobachtung die des Dauerausschlages mit Hilfe von Bronsonschaltung wählen. Der Versuch (vgl. Fig. 1) wird sehr erleichtert, wenn man die Hülle der Ionisationskammer nicht erdet, sondern auf konstantem positiven Potential hält und die innere Elektrode, welche sich anfangs auf Nullpotential befindet, mit dem Elektrometer verbindet. Man muß alsdann einen geerdeten Schutzring (Fig. 2) in die Bernsteinisolation der Innenelektrode einfügen. Die ganze Anordnung, die mit dem Elektrometer verbunden ist, bleibt während des Versuches selbst unberührt; das auf Aktivität zu prüfende Präparat — sofern es β-Strahler

1) Geiger u. Makower, Radiologisches Praktikum.

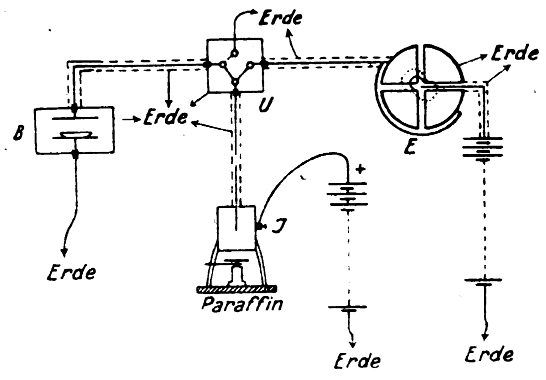


Fig. 1.

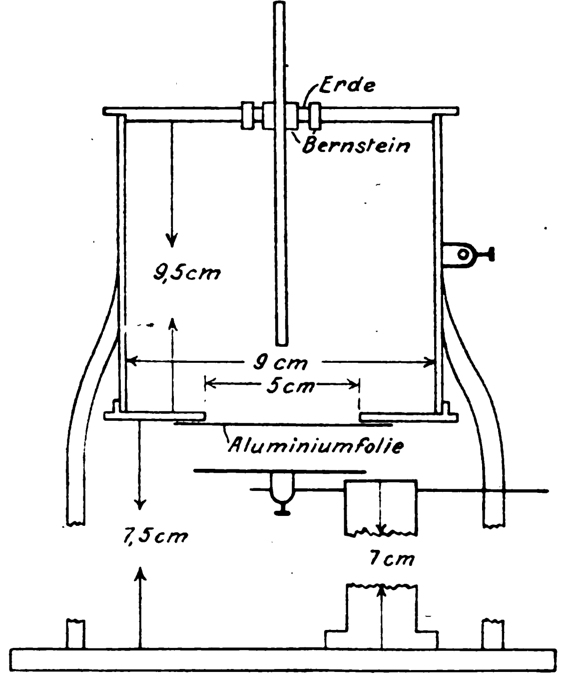


Fig. 2.

ist — wird der unteren Fläche der durch Aluminiumfolie vollständig geschlossenen Ionisationskammer gegenübergestellt und so die Halbwertszeit desselben als Halbierungszeit des direkten Elektrometerausschlages bestimmt. Durch die positive Ladung der Hülle wird gleichzeitig verhindert, daß die Aluminiumfolie, selbst bei Gegenüberstellung etwa des *AcB* durch Rückstoß aktiviert wird. Nach dem Gesagten ist die Anordnung aus der Figur leicht verständlich. Wir geben der Bequemlichkeit halber genaue Dimensionierung von Ionisationskammer, Höhe des kleinen Drahtstativs und des Ebonitsockels für die auswechselbaren aktivierten Platten.

Der Gang des Versuches ist nun folgender: Ein Actiniumpräparat von etwa 30 mg, das

von Buchler & Co., Chininfabrik Braunschweig, bezogen wurde, ist in einem Glasschälchen untergebracht, das mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbar war und in ein Messinggehäuse, wie es in Fig. 3 zu sehen ist, eingekittet, wobei das

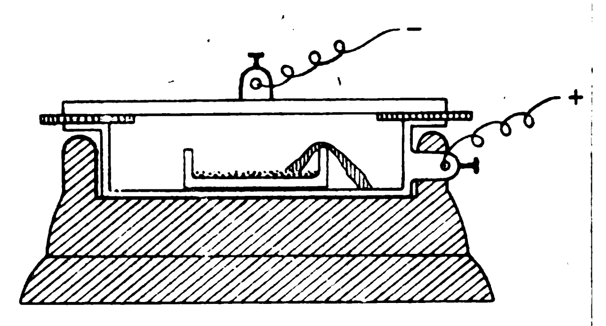


Fig. 3.

Messinggehäuse sich selbst wieder in einer Ebonitkapsel (alter Schalterkapsel) befindet. Um sichere Leitung zu haben, ist ein Streifen Stanniol vom Präparat zum Metall geführt. Die zu aktivierende möglichst blank geschmirgelte Messingplatte (1) wird dem Präparat gegenüber gesetzt, vom Messinggehäuse durch einen Glimmerring isoliert. Nach etwa 20 Minuten hat sich eine hinreichende Menge *AcB* auf der Platte angesammelt, um als Quelle für das durch Rückstoß zu isolierende *AcC''* zu dienen. Hierfür wird diese Platte 1, durch einen Ebonitring von $^1/_2$ mm Dicke getrennt, der Platte 2 gegenübergebracht und letztere über hohen Widerstand mit dem negativen Pol einer ca. 50—100 Volt-Batterie, die erstere mit dem positiven verbunden. Nach ca. 10 Minuten hat sich eine hinreichende Menge *AcC''* auf dieser Platte 2 infolge Rückstoßes konzentriert, um nun bequem mit Hilfe eines empfindlichen Quadrantenelektrometers (versilberte Glimmernadel mit Wollastondraht von 6 μ) demonstriert werden zu können.

Wesentliche Bedingung für das Gelingen einer quantitativen Demonstration ist, daß man sich vorher überzeugt, daß das vorher aufgeladene Elektrometer keinen Ladungsverlust anzeigt, wenn man das Urannitrat aus dem Bronson-Kondensator *B* entfernt. Das eine Quadrantenpaar des Elektrometers ist mit der nicht das Urannitrat (dünne Schicht, mit Aluminiumfolie überdeckt) tragenden Kondensatorplatte des Bronson verbunden. Ist die Störungsfreiheit der Anordnung gegenüber Isolationsverlusten verbürgt, so wird man vorteilhaft so verfahren, daß man zunächst die durch Rückstoß aktivierte Platte 2 unter die Aluminiumfolie schiebt, und durch den Metallstiel die Platte auf gleiches Potential wie die Ionisationskammer bringt. Die durch die Aluminiumfolie dringenden β-Strahlen verursachen infolge des in der Kammer entstehenden Ionisationsstromes einen Ausschlag des Elektrometers, der bald sein Maximum erreicht. Man wartet das Zurückgehen des Ausschlages ab, beginnt bei einem beliebig herausgegriffenen Zahlenwerte der Elektrometerskala die Zeitmessung und zeigt, daß in rund 5 Minuten der Ausschlag auf die Hälfte zurückgeht. Meist genügt die Größe des Ausschlages für eine 2. Beobachtung nach abermals 5 Minuten. Will man genauere Werte haben, so muß man natürlich die Gesamtkurve punktweise aufnehmen und aus einer großen Anzahl von Beobachtungen die Halbwertzeit ermitteln.

Um nun auch die Halbwertszeit des *AcB*, das auf der Platte 1 sitzt zu zeigen, empfiehlt es sich wegen der langen Halbwertszeit von 36 Minuten den Versuch so anzustellen, daß man ihn erst nach Vorführung der Rückstoßplatte I ansetzt. Man wechselt Platte 2 gegen 1 aus unter eventueller Vergrößerung des Abstandes der Platte von der Aluminiumfolie zur Reduktion des Ausschlages, sonst aber bei vollständigem ceteris paribus. Man wartet den Rückgang des maximalen Ausschlages des Elektrometers ab und notiert den Anfangspunkt der Beobachtung auf der Skala. Die ganze Anordnung überläßt man vollkommen sich selbst, kann inzwischen zu anderen Ausführungen der Vorlesung übergehen und am Schluß zeigen, daß sich der Elektrometerausschlag nach 36 Minuten in der Tat halbiert hat.

Leipzig, Mai 1923, Abt. f. Radiophys. d. Phys. Inst.

(Eingegangen 6. Juni 1923.)

Abgabe von Radiumnormallösungen durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

Um die Meßverfahren, welche zur Bestimmung des Radiumemanationsgehalts in Quellwässern usw. angewandt werden, auf eine einheitliche Grundlage zu stellen, hatte das sächsische Bergamt im Mai 1921 einen größeren Kreis von Fachgelehrten zu einer Besprechung nach Freiberg i. Sa. eingeladen. Man einigte sich dahin, in Zukunft alle diesbezüglichen Messungen auf das Curie bzw. den 10^{-10}. Teil — das Eman — zu beziehen und die hierzu erforderlichen Eichungen der Meßinstrumente durch Radiumnormallösungen vorzunehmen. Da jedoch solche Lösungen von genügender Verläßlichkeit nicht zur Verfügung standen, wurde die Physikalisch-Technische Reichsanstalt ersucht, die Herstellung der Lösungen von der in der Praxis erforderlichen Größenordnung von 10^{-9} g *Ra* zu über-

nehmen. Mit der Herstellung der Lösungen sollte gleichzeitig eine Untersuchung über ihre Haltbarkeit Hand in Hand gehen.

Die diesbezüglichen Arbeiten wurden im Sommer 1921 in Angriff genommen und sind nun so weit fortgeschritten, daß Lösungen in Ampullenform von der Größenordnung 10^{-9} g *Ra* ausgegeben werden können, deren Absolutwert auf ± 1 Proz. sicher steht. Die Festsetzung des Absolutwertes erfolgte durch exakte Bestimmung des γ-Strahlenwertes des Radiumpräparates, aus dem durch Auflösung und Verdünnung die Normallösung gewonnen wurde. Der so gefundene Wert wurde ferner kontrolliert durch Vergleich mit Radiumemanation, die man nach Bestimmung des γ-Strahlenwertes bis auf die Größenordnung von 10^{-9} Curie abklingen ließ.

Die Konstanz der Lösungen kann für die bisherige Beobachtungsdauer von zwei Jahren als sichergestellt gelten. Über die Einzelheiten der Versuche wird an anderer Stelle berichtet werden.

Charlottenburg, Mai 1923.

(Eingegangen 5. Juni 1923.)

BESPRECHUNGEN.

A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie für Studierende der Chemie und verwandten Fächer. VIII u. 492 S. Mit 95 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1922. Grdz. geh. M. 5.—, Grdz. gebd. M. 7.—

Das vorliegende Buch kommt in mehrfacher Beziehung einem ausgesprochenen Bedürfnis entgegen. Man war nämlich bisher manchmal in Verlegenheit, wenn man von Studierenden nach einem geeigneten Werk gefragt wurde. Das klassische Buch von Nernst ist für denjenigen, der nicht physikalische Chemie als Hauptfach treiben will, sondern als Student der reinen Chemie sich für physikalische und besonders für moderne physikalische Chemie interessiert — und die Zahl dieser Studenten ist heute erfreulich groß — zu umfangreich und auch zu teuer, während die kleineren Werke für denjenigen Chemiker, der nur sein Examen machen will, hinreichen, für eine Vertiefung aber nicht geeignet sind.

Für die oben erwähnte Gruppe von Lesern ist das Euckensche Buch vorzüglich geeignet, man wird es aber auch Physikern, die einen Überblick über die physikalische Chemie — allerdings unter Verzicht auf ausführliche Erörterung der experimentellen Resultate — gewinnen wollen, empfehlen und den eigentlichen physikalischen Chemikern die Anschaffung neben dem Nernstschen Lehrbuch anraten, aus Gründen, die aus der Besprechung hervorgehen werden.

Eucken beginnt mit einer kurzen mathematischen Einleitung über graphische Darstellung und die Anfangsgründe der höheren Mathematik. Der eigentliche Inhalt zerfällt in zwei große Abschnitte, deren erster (etwa $^2/_3$) die Anwendungen der Thermodynamik und kinetischen Theorie enthält, während das letzte Drittel den Fragen nach dem Aufbau der Materie und der Natur der chemischen Kräfte gewidmet ist.

Für den ersten Teil sind zwei Punkte charakteristisch und besonders begrüßenswert. Erstens werden die Gleichgewichtsbedingungen bei konstantem Volum und Druck streng unterschieden, was oft nicht geschieht. Der physikalische Chemiker ist gewöhnt zu sagen: „Die maximale Arbeit ist die Differenz der freien Energien, im Gleichgewicht ist die maximale Arbeit null, die freien Energien sind gleich". Das gilt aber nur für konstantes Volum. Bei konstantem Druck sind die thermodynamischen Potentiale gleich. Eucken tut hier einen guten Griff, indem er diese abschreckenden Worte vermeidet und dafür „freie Energie bei konstantem Druck" sagt. Er kann dann die Gleichgewichtssätze für konstanten Druck vollständig korrekt genau so wie bei konstantem Volumen formulieren, indem er den Zusatz „bei konstantem Druck" macht und statt Arbeit „Nutzarbeit" sagt.

Der zweite charakteristische Punkt besteht darin, daß bei jeder Gruppe von Erscheinungen erst ein beschreibender Überblick, dann die thermodynamischen Gesetze, hierauf die kinetische Deutung gegeben wird. Ich glaube, daß diese Parallelbehandlung von Thermodynamik und Kinetik ein auf diesem Gebiet anzustrebender Idealzustand ist, zu dem hier der erste Schritt geschehen ist.

Die erste Hälfte dieses Abschnittes behandelt zuerst die allgemeinen Gesetze der Thermodynamik und der kinetischen Theorie, dann die Zustandsgleichungen im weiteren Sinn in der Reihenfolge: Ideale Gase, feste Körper, reale Gase, Flüssigkeiten. Dann folgen die „physikalischen" Zustandsänderungen, wie Schmelzen, Verdampfen und Lösen, sowie die Phasenregel in recht vollständiger, wenn auch knapper Behandlung. Reichliche Zahlentabellen sind gegeben. Die Quantentheorie der spezifischen Wärmen wird früh eingeführt. An zwei Stellen würde sich vielleicht eine kleine Erweiterung empfehlen, indem bei den van der Waalsschen Kräften und beim osmotischen Druck noch schärfer als es geschehen ist hervorzuheben wäre, daß für jedes Kraftgesetz (innerhalb sehr weiter Grenzen) bei korrekter Rechnung dasselbe Resultat herauskommt. Einige Worte sollten wohl auch den von van der Waals abweichenden Zustandsgleichungen gewidmet werden, ebenso wie die Frage nach der Natur der van der Waalsschen Kräfte.

Dann folgt die Besprechung der Lehre von den chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten, diesmal mit reichlichen Beispielen und unter Benutzung des Nernstschen Theorems, sowie kurz die Elektrochemie.

Im letzten Drittel des Buches werden die „modernen" Fragen besprochen. Gerade dieser Abschnitt füllt eine Lücke aus, denn das Sommerfeldsche Buch ist vielen zu schwer, während die anderen bis jetzt erschienenen kleineren Werke meist nur Spezialkapitel wie Radioaktivität oder Quantentheorie behandeln. Bei Eucken werden der Reihe nach der Aufbau der Atome, Photochemie, Linien- und Bandenspektren in durchaus einheitlicher und nicht zu schwer verständlicher Weise besprochen. Die letzten 40 Seiten beschäftigen sich dann mit den neuesten Anschauungen über die Natur der chemischen Kräfte. Bei den ein-

gestreuten elektrostatischen Beispielen wäre vielleicht im Interesse der nicht ganz Eingeweihten schärfer darauf hinzuweisen, daß die Vereinfachungen doch recht weitgehend und die Zahlwerte ziemlich davon abhängig sind.

Ein Abschnitt über den metallischen Znstand beschließt das Buch, das jeder besitzen sollte, der sich eingehender mit physikalischer Chemie beschäftigt.

Herzfeld.

C. F. Gauß, Werke. Zehnten Bandes zweite Abteilung. Abhandlungen I und V: P. Bachmann, Über Gauß' zahlentheoretische Arbeiten (durchgesehener Abdruck aus Heft I der Materialien für eine wissenschaftliche Biographie von Gauß, Gött. Nachr. 1911); O. Bolza, Gauß und die Variationsrechnung. 4⁰. 74 u. 96 S. In Kommission bei B. G. Teubner, Leipzig.

Die erste Abhandlung ist ein ausführlicher Bericht über Gauß' Leistungen in der Zahlentheorie.

Die Abhandlung von Bolza stellt weit ausholend dar, was Gauß auf den Gebieten der Variationsrechnung vorfand, auf die ihn seine Untersuchungen führten, was er geleistet hat, wie seine Leistungen auf die weitere Entwicklung eingewirkt haben, und in welchen in neuerer Zeit erwachsenen Theorien man die Weiterbildung Gaußscher Gedanken zu erblicken hat.

Die Bedeutung der Arbeit über die Gleichgewichtsfiguren von Flüssigkeiten (1830, Werke Bd. V, S. 29) besteht darin, daß Gauß — im Gegensatze zu dem üblichen allzu bequemen Gebrauch des δ-Algorithmus von Lagrange, der selbst zu Fehlern führte — die partielle Differentialgleichung für das Verschwinden der ersten Variation auf sicherem Wege erreicht und zum ersten Male bei veränderlichem Integrationsgebiet die Randbedingung gewinnt, mit Hilfe von Betrachtungen, die später zum Beweise des „Fundamentallemmas" angewandt wurden. Die „Disquisitiones generales circa superficies curvas" (1827, Werke Bd. IV, S. 217) haben ungeheuer anregend gewirkt; ein großer Teil der Begriffsbildungen der Variationsrechnung (Transversalität, Feldintegral, extremale Krümmung) wurzeln in dieser Arbeit. An der potentialtheoretischen Arbeit über „Allgemeine Lehrsätze usw." (1842, Werke Bd. V, S. 195) schließlich ist bemerkenswert, daß schon hier das „Dirichletsche" Prinzip zum Existenzbeweis benutzt wird, und daß ein eigenartiges isoperimetrisches Variationsproblem, bei dem das eine Integral zweifach über dasselbe Gebiet erstreckt wird, auf eine lineare Integralgleichung als Bedingung des Extremums führt. Außer diesen drei Hauptstücken wird noch über einige kleinere Arbeiten berichtet. H. Kneser.

K. Fehrle, Über die Darstellung des periodischen Systems der chemischen Elemente mittels harmonischer Schwingungen. gr. 8⁰. 45 Seiten mit 5 graphischen Darstellungen und einer vollständigen Tabelle der Fourieranalyse der Restkurve. Freiburg, Verlag der Freiburger Druck- und Verlags-Gesellschaft H. M. Muth m. b. H. 1922.

In den ersten Abschnitten wird nach anderen als den augenblicklich üblichen Vorstellungen vom Verf. ein Atommodell entwickelt, daß er sich aus Kugelschalen aufgebaut denkt, auf deren Oberfläche sich „kleinste Teilchen" bewegen. Diese haben an sich keine Masse, sondern bekommen sie durch ihre Rotation um den Mittelpunkt des Atoms. Durch Annahmen über das Trägheitsmoment und Impulsmoment in den einzelnen Schalen, einer Stabilitätsbedingung und einer besonderen Masse in den einzelnen Schalen wird das Modell definiert. Die charakteristischen Unterschiede zwischen den Elementen deutet der Verf. als Superposition reiner Sinusschwingungen, die durch Koppelung der Atome mit dem Äther entstehen sollen. Die für die Massen der Atome abgeleitete Formel gibt „ideale" Atomgewichte, die mit den experimentellen bis auf 1—2 Einheiten übereinstimmen. Die Abweichungen werden als periodische Funktion der Ordnungszahlen dargestellt (Gesetz der gespiegelten Reste) und mittels Fourier-Reihen aufgelöst. (Abschnitt 5—7.) In den Abschnitten 11—17 werden physikalische und chemische Erscheinungen aus dem „periodischen Wechsel von Rotation und Spannung durch die Koppelung der Materie mit dem Äther" erklärt. Von dem Büchlein muß man sagen, daß auf Grund wenig anschaulicher und manchmal unklarer Annahmen eine Darstellung des periodischen Systems versucht wird, mit der sich näher zu beschäftigen der Verfasser nicht eher erwarten kann, als bis seine Theorie mehr oder wenigstens dasselbe wie die Bohrsche Atomtheorie leistet.

H. Sponer.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Am Physikalischen Institut der Universität Bonn Dr. Reinhard Mecke für Physik, an der Universität Münster Dr. M. Krafft für Mathematik, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. A. Schur für Geometrie.

Ernannt: W. Bragg zum a. o. Professor der Chemie der Royal Institution London und zum Vorstand des Laboratoriums, der Professor Dr. phil. Dr. Ing. h. c. K. W. Wagner zum Präsidenten des Telegraphentechnischen Reichsamtes in Berlin.

Gestorben: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Heidelberg Dr. Friedr. Krafft, der langjährige Abteilungsvorsteher am Geodät. Institut in Potsdam Prof. Dr. Louis Krüger, der planmäßige a. o. Professor der angewandten Physik an der Universität Leipzig Dr. Hermann Scholl.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 14. 15. Juli 1923. Redaktionsschluß für No. 16 am 5. August 1923. 24. Jahrgang.

INHALT:

Otto Lehmann.

Nachruf von A. Schleiermacher und R. Schachenmeier.

Am 17. Juni 1922 starb Herr Professor Dr. O. Lehmann, Geh. Rat II. Kl., Direktor des physikalischen Instituts an der Technischen Hochschule Karlsruhe im Ruhestand. Unerwartet wurde er aus rastloser Tätigkeit durch den Tod hinweggerissen. Es ist der Wunsch seiner Freunde, daß auch ferner stehende Kreise Einblick in das Leben und Wirken dieses seltenen Mannes gewinnen möchten.



Otto Lehmann war geboren am 13. Januar 1855 in Konstanz. Sein Vater, Franz Xaver Lehmann, Seminardirektor, ehemals Professor der Mathematik und Naturwissenschaften am Gymnasium zu Freiburg i. B., war ein begeisterter Freund der Natur. Er suchte insbesondere nach mathematischen Gesetzmäßigkeiten in der organischen Welt, maß die eigenartigen Schraubenwindungen der Schneckengehäuse und die geometrische Form der Blattränder bei verschiedenen Pflanzen und versuchte, diese Gestalten durch genaue mathematische Formeln wiederzugeben. Er erweckte in seinem Sohn, der, ohne Geschwister, sich viel in dem väterlichen Laboratorium aufhielt, frühzeitig naturwissenschaftliche Interessen. Durch ein kleines Mikroskop, welches er ihm schenkte, gab er bereits seinen späteren Studien entscheidende Richtung.

Otto Lehmann studierte in Straßburg. Die meisten Anregungen empfing er von

Kundt und Groth. Nach Abschluß seines Studiums war er mehrere Jahre als Mittelschullehrer in Freiburg und Mülhausen i. E. tätig; 1883 wurde er etatsmäßiger Dozent, 1885 a. o. Professor in Aachen, 1888 a. o. Professor in Dresden, 1889 ordentl. Professor in Karlsruhe als Nachfolger von Heinrich Hertz.

In diesen Jahren beschäftigte er sich mit mikroskopischen Untersuchungen an Kristallen, deren Wachstum, Auflösung usw. Wohl das ganze Wissen jener Zeit über diesen Gegenstand faßte er zusammen in dem zweibändigen Werke „Molekularphysik", das auch über sehr viele eigene experimentelle Untersuchungen berichtet.

Seine Vorlesung über Experimentalphysik begann O. Lehmann in Karlsruhe in selbständiger und origineller Weise auszugestalten. Große, weithin sichtbare Apparate, welche einer großen Zuhörerschaft genaue Beobachtung der Versuche gestatten, wurden von ihm entworfen und im Institut ausgeführt. Auf effektvolle, reich ausgestattete Versuche legte er in Vorlesungen und Vorträgen großen Wert. Auch einem weiteren Kreise von Gebildeten gab er in zahlreichen Vorträgen, hauptsächlich im Naturwissenschaftlichen Verein in Karlsruhe, dessen Vorsitzender er viele Jahre lang war, Einblick in die neuesten Fortschritte der Wissenschaft und in seine eigenen Forschungen. Seine reichen Erfahrungen in physikalischen Demonstrationen sind niedergelegt in Frick-Lehmann, „Physikalische Technik", wohl dem umfangreichsten Werk der Weltliteratur über diesen Gegenstand.

Sein wissenschaftliches Arbeitsgebiet in den ersten Karlsruher Jahren waren die elektrischen Entladungen in verdünnten Gasen. Leitender Grundgedanke war, große Entladungsgefäße zu verwenden, um den Einfluß der Wandung zurückzudrängen. So wurden Glasgefäße von 1—2 m Länge und bis zu $^3/_4$ m Durchmesser verwendet, deren Evakuierung mit den damaligen Pumpen keine leichte Aufgabe war. Seiner Geistesart entsprechend waren diese Beobachtungen beschreibender, nicht messender Natur.

Die mikroskopischen Untersuchungen Lehmanns haben wohl auch in dieser Zeit nie ganz geruht. Am Mikroskop hatte er schon früher eine Reihe von Verbesserungen angebracht, insbesondere Heizung und Kühlung des Präparats, welche es ermöglichten, die aus Schmelze oder Lösung entstehenden Kriställchen während ihrer Entstehung zu beobachten und in jedem Stadium beliebig lange zu erhalten. Dieses von ihm sogenannte „Kristallisationsmikroskop" ist weitgehender Verwendung zur mikroskopischen Analyse fähig. Seine Studien über Umwandlungstemperaturen, Polymorphie, Mischkristalle u. a. m. hat er mit diesem Instrument ausgeführt. Als letzte und wichtigste Frucht dieser Arbeiten ist die Entdeckung der flüssigen Kristalle zu nennen, die seinen Namen in den weitesten Kreisen bekannt gemacht hat. Ein außerordentlich großes Beobachtungsmaterial über diese neuartigen Erscheinungen ist in mehr als 100 zum Teil sehr umfangreichen Abhandlungen mit vielen Illustrationen und in mehreren großen Büchern niedergelegt. Ungeheure Arbeitskraft und Willensstärke in der Verfolgung wissenschaftlicher Forschung waren erforderlich, um diese Leistungen zustande zu bringen. Um die unter dem Mikroskop beobachteten Vorgänge einem größeren Zuhörerkreis vorführen zu können, verwendete er die modernsten Hilfsmittel der Mikroprojektion und Kinematographie. Er hielt Vorträge über flüssige Kristalle vor wissenschaftlichen Akademien und vielen wissenschaftlichen Vereinen. Hohe Ehrungen wurden ihm von diesen zu Teil.

Von den Charaktereigenschaften O. Lehmanns war für den aufmerksamen Beobachter wohl die hervorstechendste sein geradezu leidenschaftliches Interesse für wissenschaftlichen Fortschritt jeder Art. Alle anderen Charakterzüge traten hinter diesem zurück. In

erster Linie beschäftigten ihn natürlich seine eigenen Forschungen; doch gab es wohl kaum ein neues Gebiet der Physik, das er nicht gut kannte. Seine ganze Lebensführung war dem einen Ziel der Forschung untergeordnet. Alles Geschehen im öffentlichen und privaten Leben hatte wohl nur mittelbar, mit Bezug auf seine wissenschaftlichen Bestrebungen, Bedeutung für ihn. Daneben nahm er seine amtlichen und sonstigen Pflichten mit der peinlichsten Gewissenhaftigkeit wahr. Nur eine ungewöhnlich starke Konstitution und große persönliche Anspruchslosigkeit konnten ihm ermöglichen, neben allen Amtsgeschäften des Institutsdirektors, seinen Vorlesungen usw. die intensivste Forschungstätigkeit zu betreiben.

Die einzige Erholung, die er sich gönnte, suchte und fand er im Kreise seiner Familie, die ihn mit rührender Sorgfalt und Liebe umgab. Insbesondere die Ferienmonate verbrachte er mit ihr in einem weltfernen Ferienhaus in dem Schwarzwaldorte Hundsbach. Aber auch hier fühlte er sich nur wohl bei rastloser Tätigkeit. Er richtete sich ein Ferienlaboratorium ein, in welchem viele, hauptsächlich mikroskopische, Arbeiten entstanden sind.

Bei Kollegen, bei der Studentenschaft und in weitesten Kreisen der Stadt war O. Lehmann beliebt und hoch geehrt. Wohl konnten viele seine wissenschaftliche Bedeutung nicht beurteilen. Aber jedermann, mit dem er in Berührung kam, empfand unwillkürliche Achtung vor dem faustischen Grundzug, der tief in seinem Wesen verankert lag.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie des Born-Lertesschen Dipolrotationseffekts[1]).

Von Hans Schmick.

Aus der Debyeschen Dipoltheorie[2]) zog M. Born die Folgerung[3]), daß ein elektrostatisches Drehfeld hoher Frequenz auf eine Dipolflüssigkeit ein meßbares Drehmoment ausüben müßte. Dieser Rotationseffekt wurde von P. Lertes[4]) für die in Betracht kommenden Frequenzen in relativ guter quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie experimentell nachgewiesen und als unabhängig von einem ähnlichen Effekt erkannt, der bei niedrigeren Frequenzen stark in Erscheinung tritt und im wesentlichen auf die Leitfähigkeit der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Bei der Anwendung der Dipoltheorie erhält man das Drehmoment, indem man die Phasenverzögerung der Polarisation gegenüber dem erregenden Felde $\mathfrak{K}$ berechnet. Für diesen Ansatz ist charakteristisch die Reibung der Moleküle, die sich in ihrer Umgebung drehen. Hierbei setzte man lediglich die natürlichen, im Molekül fest verankerten Dipole Debyes in Rechnung; hingegen nahm man Isotropie des Moleküls in bezug auf die Verschiebungselektronen an: Diese sollten sich immer in Richtung des Feldes bewegen. Nun darf man aber vermuten, daß die Elektronen bei ihrer Verschiebung aus der Ruhelage (wir behalten der Anschaulichkeit halber dieses Bild bei) Zwangskräften unterliegen, die durch den Bau des Moleküls bedingt sind. Auch hierdurch wird das Molekül je nach seiner Lage im Felde ein verschiedenes Drehmoment erhalten. Bereits Langevin und später M. Born[1]) haben für die Theorie des elektrischen Kerreffekts diese Annahme verwertet. In einer Kritik der Dipoltheorie[2]) glaubte nun C. Bergholm die Vermutung aufstellen zu dürfen, daß schon die anisotrope Bindung der Verschiebungselektronen zur Erklärung des von Lertes beobachteten Effekts genüge. Zu dieser Frage soll im folgenden ein quantitativer Beitrag gegeben werden.

1) Der Göttinger Dissertation 1923 entnommen.
2) P. Debye, diese Zeitschr. 13, 97, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 777, 1913.
3) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 1, 221, 1920.
4) P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. 6, 56, 1921.

1) M. Born, Ann. d. Phys. (4) 55, 177, § 7.
2) C. Bergholm, Zeitschr. f. Phys. 8, 68, 1921.

§ 1.

Nach dem Debye-Bornschen Vorbild entwickeln wir in allgemeinster Weise die Differentialgleichung für die Verteilung NF pro cm^3 der Moleküle auf die verschiedenen Lagen, die sie im Kraftfelde annehmen können. Hierbei ist N die Anzahl der Moleküle im cm^3; ferner hat das Integral von F über den Lagenraum den Wert Eins:

$$\int F d\tau = 1.$$

Jedes Molekül besitze:

1. ein natürliches elektrisches Moment $\mathfrak{M}$;
2. ein „Verschiebungsmoment" $\mathfrak{p}$, das wir als lineare Vektorfunktion der Kraft annehmen:

$$\mathfrak{p} = (a)\,\mathfrak{K}.$$

Es gibt ein im Molekül festes Koordinatensystem $(x'y'z')$, das Hauptachsensystem, in dem $\mathfrak{p}$ in die Komponenten:

$$\mathfrak{p}_{x'} = a_1 \mathfrak{K}_{x'}; \ldots \tag{1}$$

zerfällt, wo a_1, a_2, a_3 Konstanten sind. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß $\mathfrak{M}$ in die Richtung der z'-Achse falle. Die Transformation auf das im Raume feste Koordinatensystem (xyz) mit gleichem Nullpunkt sei durch das folgende Schema der Richtungscos gegeben:

	x	y	z
x'	α_{11}	α_{12}	α_{13}
y'	α_{21}	α_{22}	α_{23}
z'	α_{31}	α_{32}	α_{33}

Dann ist:

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{M}_x = M\alpha_{31};\ \mathfrak{M}_y = M\alpha_{32};\ \mathfrak{M}_z = M\alpha_{33} \\ \mathfrak{p}_x = a_{xx}\mathfrak{K}_x + a_{xy}\mathfrak{K}_y + a_{xz}\mathfrak{K}_z \\ \text{— — — — — — — — — — — —} \end{array}\right\} \tag{2}$$

worin:

$$a_{xx} = \sum_i a_i \alpha_{i1}^2; \ldots$$

$$a_{yz} = a_{zy} = \sum_i a_i \alpha_{i2}\alpha_{i3}; \ldots$$

zu setzen ist.

Die potentielle Energie des Moleküls im elektrischen Felde hat den Ausdruck:

$$U = U_1 + U_2 = -(\mathfrak{M}\mathfrak{K}) - \tfrac{1}{2}(\mathfrak{p}\mathfrak{K}).$$

Für den Fall, daß alle a voneinander verschieden sind, betrifft der statistische Ansatz die 3 Freiheitsgrade eines starren Körpers, der sich um seinen Schwerpunkt dreht. Wir müssen einen homogenen Lagenraum wählen, in dem beim Fehlen äußerer Einwirkung Gleichverteilung herrscht. Das Linienelement ds dieses Lagenraums muß daher mit dem infinitesimalen Drehungswinkel des Moleküls übereinstimmen. Seine Koordinaten sind 3 Winkel ϑ, φ, ψ, ähnlich den Eulerschen Winkeln, die wir folgendermaßen definieren. ϑ und φ sollen die Richtung der z'-Achse angeben (ϑ = Breite, φ = Länge). ψ bedeute Drehung um die z'-Achse, genauer: ψ bestimme den Winkel, den die x'-Achse mit einer Richtung in der $(x'y')$-Ebene bildet, die durch die Projektion der positiven z-Achse auf diese Ebene gegeben ist. Dabei wird ψ im Sinne positiver Drehung um die z'-Achse gerechnet. Dann findet man leicht aus dem zugehörigen Schema der Richtungscos[1]) den Ausdruck des Linienelements:

$$ds^2 = d\vartheta^2 + d\varphi^2 + d\psi^2 + 2\cos\vartheta\, d\varphi\, d\psi. \tag{3}$$

Nun lautet die Differentialgleichung für die Verteilung F in allgemeinster Schreibweise:

$$\varrho \frac{\partial F}{\partial t} - kT\Delta F = \operatorname{div}(F \operatorname{grad} U) \tag{4}$$

(k = Boltzmannsche Konstante; T = Temperatur; $\varrho = 8\pi R^3 \eta$, wo R der Radius des Moleküls und η die Konstante der molekularen Reibung).

Mit Hilfe tensoranalytischer Formeln[2]) erhält man aus (4) unter Berücksichtigung von (3) die Differentialgleichung:

$$\varrho\frac{\partial F}{\partial t} - kT\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial F}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial\psi^2} - 2\cos\vartheta\frac{\partial^2 F}{\partial\varphi\,\partial\psi}\right)\right\}$$
$$= \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\, F\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\left\{\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(F\frac{\partial U}{\partial\varphi}\right) + \frac{\partial}{\partial\psi}\left(F\frac{\partial U}{\partial\psi}\right) - \cos\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(F\frac{\partial U}{\partial\psi}\right) - \cos\vartheta\frac{\partial}{\partial\psi}\left(F\frac{\partial U}{\partial\varphi}\right)\right\}. \tag{5}$$

Diese Gleichung läßt sich nicht mehr mit Kugelfunktionen behandeln. Daher setzen wir zur Vereinfachung nunmehr voraus, daß $\mathfrak{p}$ „rotationselliptischen Charakter" in bezug auf die z'-Achse habe, die ja auch den festen Dipol $\mathfrak{M}$ enthält. Zwischen den Konstanten a des Moments $\mathfrak{p}$ besteht dann die Beziehung:

$$a_1 = a_2.$$

Die potentielle Energie nimmt, wenn wir noch

$$a_3 = a$$

schreiben, die Form an:

$$U_1 = -M\{\mathfrak{K}_x\cos\varphi\sin\vartheta + \mathfrak{K}_y\sin\varphi\sin\vartheta + \mathfrak{K}_z\cos\vartheta\},$$

$$U_2 = -\tfrac{1}{2}\{a_1\mathfrak{K}^2 + (a - a_1)(\cos\varphi\sin\vartheta\,\mathfrak{K}_x + \sin\varphi\sin\vartheta\,\mathfrak{K}_y + \cos\vartheta\,\mathfrak{K}_z)^2\}.$$

Nun setze man das Drehfeld:

$$\mathfrak{K}_x = K\sin\alpha\cos\omega t$$
$$\mathfrak{K}_y = K\sin\alpha\sin\omega t$$
$$\mathfrak{K}_z = K\cos\alpha$$

1) Vgl. M. Planck, Allg. Mechanik, § 152.
2) Vgl. H. Weyl, Raum-Zeit-Materie.

(a = Poldistanz) ein und entwickele die Differentialgleichung bis zu 3. Potenzen der Amplitude. Da die Polarisation mit dem Felde das Vorzeichen wechselt, wird sie keine Glieder mit $\mathfrak{K}^2$ enthalten. Ihr Ausdruck ist:

$$\mathfrak{P} = N \int\int (\mathfrak{p} + \mathfrak{M}) F \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Beachten wir die Forderungen:

$$F \text{ stationär} = c e^{-\frac{U}{kT}}$$

und

$$\int\int F \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1,$$

so können wir F als eine Summe von Kugelfunktionen bis zur 3. Ordnung wie folgt darstellen:

$$F = \frac{1}{4\pi}\left(1 + \sum_1^3 Y_n\right),$$

$$Y_n = \sum_\nu P_{n\nu}(\cos\vartheta)\{A_\nu \cos\nu(\varphi - \omega t) + B_\nu \sin\nu(\varphi - \omega t)\},$$

$$P_{n\nu} = i^\nu \sin^\nu\vartheta \left\{\cos^{n-\nu}\vartheta - \frac{(n-\nu)(n-\nu-1)}{2(2n-1)}\cos^{n-\nu-2}\vartheta + \ldots\right\}.$$

In ähnlicher Weise verwandeln wir $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{M}$ aus (1) in Kugelfunktionen, so daß uns die Integralsätze zur Verfügung stehen. Diese Vektoren und damit auch die Polarisation zerlegen wir in dem von Born eingeführten[1]), natürlichen Koordinatensystem $(s\vec{n}z)$, das sich mit dem Felde dreht. s und n liegen in der (xy)-Ebene, s zeigt in Richtung der Projektion von $\mathfrak{K}$ auf diese Ebene. Bei der Ausrechnung von F vernachlässigen wir die in den Konstanten auftretende Größe $\delta = \frac{\omega\varrho}{2kT}$, die bis zu Frequenzen $\omega = 10^9$ sehr klein bleibt, gegen Eins und δ^2 gegen δ. Dann erhalten wir als Endergebnis die Polarisation:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{P}_n &= -\delta N \sin\alpha\left\{\frac{M^2 K}{3kT} + \left[-\frac{M^4}{20k^3T^3} + \frac{M^2(a-a_1)}{18k^2T^2} + \frac{(a-a_1)^2}{45kT}\right]K^3\right\},\\
\mathfrak{P}_z &= N\cos\alpha\left\{\left[\frac{2a_1+a}{3} + \frac{M^2}{3kT}\right]K + \left[-\frac{M^4}{45k^3T^3} + 4\frac{M^2(a-a_1)}{45k^2T^2} + 2\frac{(a-a_1)^2}{45kT}\right]K^3\right\},\\
\mathfrak{P}_s &= N\sin\alpha\,\{\cdots\}.
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

§ 2.

Die Komponente $\mathfrak{P}_n$ ist maßgebend für das Drehmoment

$$L = [\mathfrak{P}_n; \mathfrak{K}].$$

Wenn das Molekül isotrop ist, $a_1 = a$, so verschwindet hierin der Einfluß der Verschiebungselektronen, der sich in den Größen 3. Ordnung der Entwicklung nach K bemerkbar macht. Der temperaturunabhängige Teil dieses Ausdrucks enthält das arithmetische Mittel der Konstanten a des Verschiebungsmoments (1). In dem eben erwähnten Falle der Isotropie kommt man auf den sonst gebräuchlichen Ausdruck

$$N\frac{e^2}{f}\mathfrak{K}$$

für das Verschiebungsmoment zurück, wo e die Ladung des aus der Ruhelage herausgezogenen Elektrons und f die rückziehende Kraft im Abstand Eins bedeuten. Um nun eine Abschätzung durchzuführen, beschäftigen wir uns mit dem speziellen Fall, daß die Verschiebung in Richtung der z'-Achse, also des festen Dipols, erfolgt:

$$a_1 = 0.$$

Dann wird nämlich für einen gegebenen Wert des temperaturunabhängigen Teils in $\mathfrak{P}$ der Einfluß der Verschiebungselektronen in $\mathfrak{P}_n$ am größten.

Nach Debye[1]) ist in erster Näherung der Betrag der Polarisation $\mathfrak{P}_z + \mathfrak{P}_s$ in Richtung des Feldes:

$$\Theta K = N\left(\frac{a}{3} + \frac{M^2}{3kT}\right)K, \quad (7)$$

und Debye gibt für einige Dipolflüssigkeiten eine Tabelle der Konstanten in der Temperaturfunktion Θ auf Grund der Beziehung:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}\Theta \quad (8)$$

zwischen Θ und der Dielektrizitätskonstanten ε. Diese Beziehung erhält man aus den Gleichungen:

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} \qquad (\mathfrak{E} = \text{Feldstärke}).$$

$$\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P} = \varepsilon\mathfrak{E}$$

Wenn wir in (7) und (8) von M ganz absehen, so können wir behaupten: $\frac{4\pi}{3}N\frac{a}{3}$ ist von der Größenordnung $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$. Hiernach ist

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 221, 1920.

1) P. Debye, diese Zeitschr. **13**, 97, 1912.

für verschiedene Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur:

	N pro cm³	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	obere Grenze für $a \cdot 10^{22}$	$M \cdot 10^{19}$ nach Debye
Äthylalkohol	$1{,}03 \cdot 10^{22}$	0,89	0,62	4,3
Wasser	$3{,}32 \cdot 10^{22}$	0,96	0,21	5,7
Äthyläther	$3{,}39 \cdot 10^{21}$	0,53	1,12	11,8
Toluol	$5{,}8 \cdot 10^{21}$	0,30	0,37	5,1
Amylalkohol	$4{,}3 \cdot 10^{21}$	0,83	1,38	7,8

In (6) hatten wir $a_1 = 0$ gesetzt. Aus der Tabelle geht hervor, daß der Ausdruck $\frac{a^2K^3}{45kT}$ in keinem der angeführten Fälle den Ausdruck $\frac{M^2K}{3kT}$ in $\mathfrak{P}_n$ zu ersetzen vermag. Nehmen wir die schon recht beträchtliche äußere Feldstärke $E_a = 10$ C.G.S. (sie ist für die Lertessche Kugel identisch[1]) mit der wirksamen Kraft K), so erhalten wir mit

$$K = 1{,}37 \cdot 10^{-16};\quad T = 300$$

folgendes Resultat:

$\frac{M^2K}{3kT}$ hat die Größenordnung 10^{-24},

$\frac{a^2 \cdot K^3}{45kT}$ dagegen ist von der Ordnung 10^{-29}.

Die übrigen Terme in $\mathfrak{P}_n$ fallen noch kleiner aus, als der letztere. Lertes benutzte Gesamtspannungen von 140 bis 180 Volt.

Zu einer Notiz von G. Breit[2]) bemerken wir noch, daß das Experiment von Lertes zwar als Dispersionsmessung aufgefaßt werden kann, daß wir aber nach dem Obigen an der Zweckmäßigkeit der Hypothese der natürlichen Dipole festhalten müssen, solange nicht etwa gezeigt ist, daß die Größenordnung der zeitlichen Phasenverzögerung der Polarisation gegenüber dem erzeugenden Felde aus einem die Bewegung der Elektronen im Molekül betreffenden Reibungsansatz der Dispersionstheorie ableitbar ist.

Herrn Prof. Born sei für Anregung und Förderung dieser Überlegungen herzlicher Dank ausgesprochen.

1) Zeitschr. f. Phys. 8, 72, 1921.
2) Zeitchr. f. Phys. 11, 129, 1922.

Göttingen, Juli 1923.

(Eingegangen 9. Juli 1923.)

Cäsiumdubletts.

Von Felix Joachim v. Wisniewski.

Ich werde hier zeigen, daß die Dublett-Niveaudifferenzen der p- und d-Terme von Cäsium eine Gesetzmäßigkeit zeigen, welche sich in einer empirischen Formel zusammenfassen läßt.

Wir werden die Schwingungsdifferenzen der p- und d-Niveaus, welche der Quantenzahl n entsprechen, mit $\Delta\nu_{np}$ und $\Delta\nu_{nd}$ bezeichnen.

Die Niveaudifferenzen $\Delta\nu_{np}$ und $\Delta\nu_{nd}$ lassen sich als Funktionen von n durch folgende empirische Formel darstellen:

$$\Delta\nu_{np} = \alpha_p\left[1 - \frac{1}{n-1}\sum_2^n \frac{1}{s^2}\right]\cdot\frac{1}{n^3} \quad (n = 2, 3, \ldots) \qquad \text{(A)}$$

$$\Delta\nu_{nd} = \alpha_d\left[1 - \frac{1}{n-1}\sum_2^n \frac{1}{s^2}\right]\cdot\frac{1}{n^3} \quad (n = 3, 4, \ldots) \qquad \text{(B)}$$

wo α_p und α_d Konstanten sind.

Die unten stehende Tabelle gibt die Werte von $\frac{\Delta\nu_{2p}}{\Delta\nu_{np}}$ und $\frac{\Delta\nu_{3d}}{\Delta\nu_{nd}}$, berechnet nach den Formeln und daneben die gemessenen Werte der Niveaudifferenzen von Cäsium und Rubidium.

	Formeln	*Cs*	*Rb*
$\frac{\Delta\nu_{2p}}{\Delta\nu_{3p}}$	3,09	3,06	3,05
$\frac{\Delta\nu_{2p}}{\Delta\nu_{4p}}$	6,986	6,92	7,08
$\frac{\Delta\nu_{2p}}{\Delta\nu_{5p}}$	13,12	12,94	—
$\frac{\Delta\nu_{3d}}{\Delta\nu_{4d}}$	2,279	2,284	
$\frac{\Delta\nu_{3d}}{\Delta\nu_{5d}}$	4,45	4,24	
$\frac{\Delta\nu_{3d}}{\Delta\nu_{6d}}$	8,09	8,04	

Wir sehen also, daß die empirischen Formeln (A) und (B) die gemessenen Werte von $\frac{\Delta\nu_{2p}}{\Delta\nu_{np}}$ und $\frac{\Delta\nu_{3d}}{\Delta\nu_{nd}}$ sehr genau wiedergeben.

Für $\frac{\alpha_p}{\alpha_d}$ haben wir:

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_d} = \frac{\Delta\nu_{3p}}{\Delta\nu_{3d}} = \frac{181{,}07}{97{,}9} = 1{,}84,$$

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_d} = \frac{\Delta\nu_{4p}}{\Delta\nu_{4d}} = \frac{80}{43} = 1{,}86.$$

Wir können also die Werte von $\Delta\nu_{np}$ und $\Delta\nu_{nd}$ in folgende zwei Formeln zusammenfassen:

$$\Delta\nu_{np} = \frac{5910{,}4}{n^3}\left[1 - \frac{1}{n-1}\sum_2^n \frac{1}{s^2}\right]$$
$$n = 2, 3, 4, \ldots$$

$$\Delta\nu_{nd} = \frac{3223{,}5}{n^3}\left[1 - \frac{1}{n-1}\sum_2^n \frac{1}{s^2}\right]$$
$$n = 3, 4, 5, 6.$$

Die gemessenen Werte von $\Delta\nu_{np}$ und $\Delta\nu_{nd}$ sind den Tabellen, welche sich im Buch von H. Konen: „Das Leuchten der Gase und Dämpfe" befinden, entnommen.

Juli 1923.

(Eingegangen 15. Juli 1923.)

Radioaktive Zerfallsprodukte in der Atmosphäre und die Wahrscheinlichkeit ihrer Herkunft von der Sonne.

III. Mitteilung[1]).

Von Hermann Bongards.

Für den Nachweis eines solaren Ursprungs des überwiegenden Teils der in der Atmosphäre enthaltenen Zerfallsprodukte des Radiums schien es bisher keine geeignetere Methode zu geben, als Messungen in größeren Höhen der freien Atmosphäre. Derartige Beobachtungen sind dem Vernehmen nach auch an anderer Stelle in Vorbereitung begriffen. Schon früher ist indes darauf hingewiesen worden, daß derartige Messungen, auch wenn sie mit der Beobachtung solarer Erscheinungen parallel gehen, nicht imstande sind, einen zwingenden Beweis des solaren Ursprungs zu liefern, solange nicht Höhen erreicht werden, die jede Herkunft der untersuchten Substanzen von der Erde ausschließen. Außer der vorgeschlagenen Methode der Strahlungsmessung gibt es aber noch eine Möglichkeit, den außerirdischen Ursprung der Emanation zweifelsfrei nachzuweisen. Wenn es nämlich gelingt, festzustellen, daß an einer Reihe von über die ganze Erde verteilten Beobachtungsstellen die größeren zeitlichen Schwankungen des Emanationsgehalts der Atmosphäre in gleichem Sinne verlaufen, so würde diese Tatsache ganz zweifellos für den kosmischen Ursprung der Emanation sprechen.

Infolge der Schwierigkeit, die während des Krieges erschienene ausländische Fachliteratur einzusehen, war mir bisher eine Arbeit von J. R. Wright und O. F. Smith[1]) entgangen, in der die Verfasser Messungen in Manila auf den Philippinen fortsetzen, über die sie bereits früher[2]) berichtet hatten. Als mir diese Arbeit kürzlich zugänglich wurde, ergab sich, daß ein Teil der darin enthaltenen Einzelmessungen zeitlich mit meinen Messungen in Lindenberg zusammenfällt, deren Ergebnisse ich in meiner ersten Mitteilung an dieser Stelle[3]) in einer graphischen Darstellung zusammengestellt habe. Die Messungen von Wright und Smith sind in der fraglichen Zeit viel weniger zahlreich als die Beobachtungen in Lindenberg. In der Zeit vom 29. Juli bis 2. Dezember 1913 sind in Manila 13, in Lindenberg 98 Beobachtungen gemacht worden. Die Messungen in Manila sind mittels der Absorptionsmethode durch Kokosnußkohle ausgeführt worden und geben daher quantitative Resultate, während die Lindenberger Beobachtungen mit der modifizierten Elster-Geitelschen Drahtmethode nur Relativwerte geben. Da die Messungen in Manila sich über 20 Stunden (von 1^h p. m. bis 9^h a. m. des Nachtages) erstrecken, so werden die Einzelwerte an beiden Orten, namentlich bei schnellen zeitlichen Schwankungen, nicht unmittelbar vergleichbar sein, zumal die Lindenberger Beobachtungen sich im Mittel über nur etwa 2 Stunden erstreckten. Es wurde daher aus den Lindenberger Beobachtungsergebnissen des Vergleichstages und des nachfolgenden Tages, soweit Beobachtungen vorlagen, ein Mittelwert gebildet. Eine Zusammenstellung der so erhaltenen Werte zeigt die Tabelle und die graphische Darstellung in der Figur.

Die Übereinstimmung der zeitlichen Schwankungen dem Sinne nach ist überraschend, zumal wenn man die Verschiedenartigkeit der Methoden in Betracht zieht und bedenkt, daß die Messungen in Manila in Bodennähe angestellt wurden, während sich die Lindenberger Beobachtungen auf eine mittlere Höhe von rund 1500 m beziehen. Die mangelnde Übereinstimmung in einem Punkt (Ende September) kann nicht allzusehr ins Gewicht fallen, wenn man beachtet, daß örtliche Witterungsverhältnisse, vor allem Niederschläge, auch nach den Erfahrungen in Manila nicht ohne Einfluß auf den Emanationsgehalt sind, vor allem wahrscheinlich dann nicht, wenn die Beobachtungen am Boden erfolgen. Jedenfalls wird man bei diesem Ergebnis des Vergleichs nicht weiter daran festhalten können, daß die Änderungen des Emanationsgehalts der Luft einer Beeinflussung der Bodenatmung durch

1) Vgl. diese Zeitschr. **21**, 141, 1920; **24**, 16, 1923.

1) Physical Review (2) **5**, 459, 1915.
2) Diese Zeitschr. **15**, 31, 1914.
3) Diese Zeitschr. **21**, 143, 1920.

	Manila	Lindenberg		
1913	g × 10[12] Radium-äquivalent pro m^3 (Curie × 10^{12})	Sättigungsstrom in st. E. × 10^6 pro cm^2 Oberfläche des aktivierten Drahtes		
Datum	Mittelwerte v. 20^h	Einzelwerte	Summe	Mittelwerte
Juli 28.	14,5	—	—	0,66
„ 29.		0,66	—	
Aug. 4.	23,6	1,91	3,36	1,68
„ 5.		1,45		
„ 18.	39,5	10,65	17,61	8,80
„ 19.		6,96		
„ 25.	19,6	1,50	3,58	1,79
„ 26.		2,08		
Sept. 1.	49,7	13,0	—	13,0
„ 2.		—	—	
„ 8.	17,3	—	—	—
„ 9.		—	—	—
„ 22.	53,4	—	—	6,07
„ 23.		6,07	—	
„ 29.	52,0	15,24	37,54	18,77
„ 30.		22,30		
Okt. 13.	17,1	1,83	5,87	2,93
„ 14.		4,04		
„ 20.	77,1	3,48	12,11	6,06
„ 21.		8,63		
„ 27.	92,2	9,09	19,54	9,77
„ 28.		10,45		
Nov. 3.	49,9	3,86	5,64	2,82
„ 4.		1,78		
„ 10.	75,4	—	—	3,90
„ 11.		3,90	—	

— Manila ---- Lindenberg

Witterungserscheinungen zuzuschreiben sind. Man wird vielmehr dazu gedrängt, die beobachtete Beziehung der Schwankung des Emanationsgehalts z. B. zu Luftdruckschwankungen einer gemeinsamen Ursache zuzuschreiben. Wenn auch die Tragweite, welche die Annahme einer kosmischen Herkunft der atmosphärischen Emanation für meteorologische, luftelektrische, erdmagnetische und astrophysikalische Fragen in sich schließt, eine eingehende Untersuchung dringend erheischt, so ist doch schon jetzt die Annahme, daß die Gleichsinnigkeit des Gangs in Manila und Lindenberg zufällig sei, im höchsten Grade unwahrscheinlich, da von insgesamt 12 vergleichbaren Werten, die sich über einen Zeitraum von mehr als 4 Monaten verteilen, nur einer aus der Reihe fällt. Eine solche Untersuchung wäre wohl am besten in der Weise zu organisieren, daß an mehreren verschiedenen Orten der Erde, an denen lokale Beeinflussungen am wenigsten zu erwarten sind, gleichzeitig Beobachtungen des Emanationsgehalts stattfinden. Daß diese Beobachtungen nicht sämtlich mittels quantitativer Methoden erfolgen müssen, daß vielmehr auch die namentlich für Beobachtungen in der freien Atmosphäre wesentlich bequemere Drahtmethode geeignet ist, genügende Ergebnisse zu liefern, ergibt der obige Vergleich.

Hamburg-Großborstel, 2. Juli 1923.

(Eingegangen 9. Juli 1923.)

Die elastischen Konstanten im Erdinnern.

Eine Überschlagsrechnung.

Von B. Gutenberg.

Die Untersuchungen über die Geschwindigkeiten V longitudinaler und $\mathfrak{V}$ transversaler Erdbebenwellen im Erdinnern haben zu folgenden Ergebnissen[1]) geführt, wobei die Zahlen für die obersten Schichten zunächst nur für Mitteleuropa gelten:

Tabelle I.

Tiefe		Geschwindigkeit in km/sec	
km	Bezeichnung	longitudinal	transversal
0	Erdoberfläche	5,6 ± 0,15	$3^1/_2$ ± $^1/_2$
60 oben	Mantel (Barysphäre)	5,9 ± 0,2	$3^3/_4$ ± $^1/_2$
60 unten		8,0 ± 0,1	4,3 ± 0,2
1200		$12^1/_2$ ± $^1/_2$	7 ± $^1/_2$
1700	Zwischenschicht	$12^3/_4$ ± $^1/_2$	$7^1/_4$ ± $^1/_2$
2450		$13^1/_4$ ± $^1/_2$	$7^1/_2$ ± $^1/_2$
2900 oben		13 ± $^1/_2$	$7^1/_4$ ± $^1/_2$
2900 unten	Kern	$8^1/_2$ ± $^1/_2$	5 ? unsicher
6370		11 ± 1	$6^1/_4$? „

1) Eine graphische Darstellung, die mit Ausnahme der obersten 60 km den hier angegebenen Zahlen ungefähr entspricht, findet sich z. B. in dieser Zeitschr. **14**, 1218, 1913.



Wie man aus den nach Schätzungen angegebenen wahrscheinlichen Grenzen dieser Werte ersieht, besteht nur noch bei den Transversalwellen im Erdkern eine größere Unsicherheit, die daher rührt, daß Transversalwellen, die den Erdkern passiert haben, noch nicht sicher nachgewiesen wurden. Es dürfte dies in erster Linie daher rühren, daß um den Zeitpunkt herum, an dem diese Transversalwellen zu erwarten sind, zahlreiche am Kern gebrochene Wellen von kompliziertem Charakter eintreffen, die teils longitudinal, teils transversal gelaufen sind und zum Teil auch noch an der Erdoberfläche reflektiert wurden. Diese Wellen, deren Laufzeiten zuerst theoretisch gefunden und dann erst durch das Studium von Aufzeichnungen bestätigt wurden, lassen den Einsatz der Transversalwellen nicht deutlich hervortreten; außerdem sind Beben aus jenen großen Entfernungen (besonders zwischen $125—140^0$ und über 150^0 Herddistanz) recht selten deutlich registriert worden. Daß der Erdkern als fest zu betrachten ist und Transversalwellen daher durchlassen muß, dürfte nach den Ergebnissen über die Starrheit der Erde (aus den Untersuchungen über die Deformation der Erde durch Sonne und Mond, über die Ebbe und Flut und über die Polschwankungen) wohl als sehr wahrscheinlich anzusehen sein.

Sind μ und k die Koeffizienten der Riegheit (Widerstandsfähigkeit gegen Formveränderung) bzw. der Inkompressibilität (reziproker Wert der Fähigkeit, unter Druck das Volumen zu verringern) und ϱ die Dichte, so bestehen in festen Körpern zwischen diesen Größen und den Wellengeschwindigkeiten V und $\mathfrak{V}$ die Beziehungen:

$$V^2 = \frac{k + \frac{4}{3}\mu}{\varrho} \qquad \mathfrak{V}^2 = \frac{\mu}{\varrho} \qquad (1)$$

und in Flüssigkeiten:

$$V^2 = \frac{k}{\varrho} \qquad \mathfrak{V} \text{ fehlt.} \qquad (2)$$

Kennen wir also noch die Dichte ϱ im Erdinnern, so lassen sich μ und k berechnen. Die weitgehendste Untersuchung über ϱ rührt wohl von W. Klußmann[1]) her, der frühere Forschungen von E. Wiechert erweiterte und unter der Voraussetzung, daß die Dichte im Mantel, in der Zwischenschicht und im Kern, dessen Grenze er aber in 2450 km Tiefe annahm, je konstant seien, unter Zugrundelegung unserer Kenntnisse über die Erdgestalt zu folgenden zusammengehörigen Werten für die Dichte der einzelnen Schichten kam (die beiden letzten Spalten sind nach Extrapolation zugefügt):

1) W. Klußmann, „Über das Innere der Erde". Beitr. z. Geophysik 14, 1, 1915.

Tabelle II.

0—1200 km	ϱ_1	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0
1200—2450 „	ϱ_2	7,2	6,6	6,0	5,4	4,8	4,2
2450—6370 „	ϱ_3	8,3	8,8	9,2	9,6	10,0	10,4

Kehren wir nun zu unserer Tabelle I zurück. Die Schicht zwischen 0 und 60 km Tiefe, in der die Dichte nach Ansicht der Geologie von 2,7 auf 3,1 ansteigen dürfte, wollen wir zunächst vernachlässigen. Von ihr ab steigt die Wellengeschwindigkeit nach innen zu fast linear bis zu 1200 km, dann etwas ungleichmäßig und langsamer weiter bis in 2450 km Tiefe, wo eine kleine Abnahme erfolgt. Bis zum Erdkern in 2900 km Tiefe verläuft die Wellengeschwindigkeit stetig, wir dürfen also annehmen, daß auch die Dichte sich stetig ändert, und setzen in erster Annäherung voraus, daß der Verlauf der Dichte im Mantel und in der Zwischenschicht durch je eine Gerade dargestellt werde, die in 1200 km Tiefe sich ohne Sprung aneinander anschließen. Sei ϱ_0 die Dichte an der Erdoberfläche (bzw. in 60 km Tiefe unterhalb der Schichtgrenze), so ist dann, falls $d = r_0 - r$ die Tiefe ist, im Mantel: (a = konst.)

$$\varrho' = \varrho_0\,(1 + ad), \qquad (3)$$

in der Zwischenschicht: (b = konst.)

$$\varrho'' = \varrho_0\,(1 + 1200\,a + b\,(d - 1200)). \qquad (4)$$

An der Kerngrenze springt nun die Wellengeschwindigkeit V von 13 auf $8^1/_2$ km/sec. Da wir den Erdkern als fest ansehen wollen, ist dieser Sprung nach (1) nur durch sprungweise Zunahme der Dichte zu erklären. Eine solche ist ja nach allen Betrachtungen tatsächlich zu erwarten. Setzt man weiter voraus, daß sich μ und k am Kern nicht wesentlich ändern, so müßte nach (1) ϱ an der Kerngrenze auf das 2,3 fache springen. Daß die Dichte im Kern sich sehr ändert, ist unwahrscheinlich; wir setzen daher für unsere Überschlagsrechnung im Kern:

$$\varrho''' = 2{,}3\,\varrho_0\,(1 + 1200\,a + 1700\,b) \qquad (5)$$

konstant voraus. Die mittlere Erddichte ist $\varrho_m = 5{,}53$. Es muß daher (falls r_0 = Erdradius) die Beziehung bestehen:

$$\tfrac{4}{3}\pi r_0^3 \varrho_m = 4\pi \int_{r=6370}^{r_1=5170} \varrho' r^2 \partial r + 4\pi \int_{r_1=5170}^{r_2=3470} \varrho'' r^2 \partial r + \tfrac{4}{3}\pi \varrho''' r_2^3. \qquad (6)$$

Diese Bedingung führt zu folgender Beziehung zwischen a und b:

$$\frac{\varrho_m}{\varrho_0} - 1{,}22 = 1163\,a + 925\,b. \qquad (7)$$

Bei der Annahme des Wertes von ϱ_0 müssen wir berücksichtigen, daß vermutlich schon vor der Schicht in 60 km Tiefe der Wert 3,0 er-

reicht wird, und daß andererseits unterhalb der Ozeane die Dichte etwas größer sein dürfte als unter den Kontinenten, wo sie jedenfalls in 60 km Tiefe sprungweise ansteigt, so daß ϱ_0 vermutlich eher über als unter 3,0 zu wählen sein dürfte. Setzen wir $\varrho_0 = 3{,}1$, so ist:

$$b = 0{,}00060 - 1{,}256\,a. \qquad (8)$$

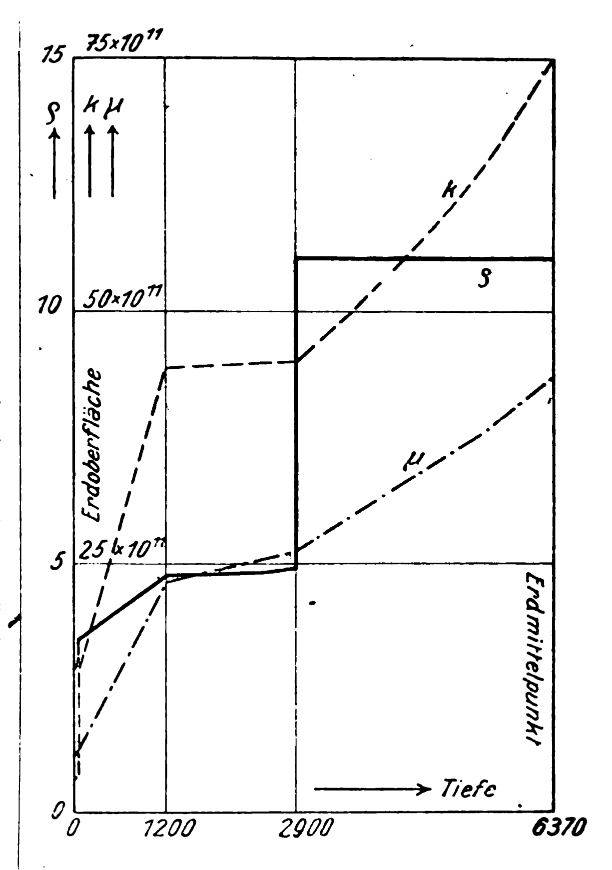
Zur Bestimmung von a verwenden wir die Ergebnisse von Klußmann (Tabelle II). Die mittlere Dichte des Mantels ergibt sich durch Integration aus (3) zu:

$$\varrho_1 = \varrho_0\,(1 + 520\,a). \qquad (9)$$

Wir haben nun zwei Grenzfälle, falls wir voraussetzen, daß die Dichte weder im Mantel noch in der Zwischenschicht abnehmen kann: 1. $a = 0$, d. h. die Dichte ist im Mantel konstant, und 2. $b = 0$, d. h. sie ist in der Zwischenschicht konstant. Im ersten Falle wäre $\varrho' = 3{,}1$ konstant, ϱ'' würde von 3,1 auf etwa $6^1/_2$ ansteigen und die Kerndichte wäre 15. Diese Zahlen stehen in entschiedenem Widerspruch mit Tabelle II. Im zweiten Falle ergibt sich $a = 0{,}00048$, die Dichte würde dann im Mantel von 3,1 auf 4,9 ansteigen, diesen Wert in der Zwischenschicht beibehalten und an der Kerngrenze auf $11^1/_4$ springen. Es ergibt sich nach (9): $\varrho_1 = 3{,}8$, ferner sind $\varrho_2 = 4{,}9$ und $\varrho_3 = 11^1/_4$. Diese Zahlen stehen aber in vorzüglicher Übereinstimmung mit der vorletzten Spalte der Tabelle II, wenn man noch berücksichtigt, daß dort der Kern einen zu großen Inhalt hatte, seine Dichte also zu klein herauskommen muß. Je mehr wir uns von dem Grenzfalle 2 entfernen, desto schlechter wird die Übereinstimmung der für ϱ berechneten Werte mit Tabelle II. Setzen wir also die Werte $a = 0{,}0005$, $b = 0$ in die Gleichungen (3) bis (5) ein, so erhalten wir Werte für die Dichte, die unseren Betrachtungen sowohl als auch den Rechnungen auf Grund der Erdgestalt entsprechen. Tabelle III enthält die entsprechend den Einzelheiten von Tabelle I noch etwas modifizierten Werte für die Dichte ϱ sowie die Werte von μ und k, die sich nach (1) ergeben:

Tabelle III.

Tiefe km	ϱ	μ cm²sec⁻²×10¹¹		k cm²sec⁻²×10¹¹
0	2,8	$3^1/_2$		$4^1/_4$
60 oben	3	$4^1/_4$		$4^1/_2$
60 unten	$3^1/_2$	$6^1/_2$		13
1200	$4^3/_4$	23		44
1700	$4^3/_4$	25		45
2450	$4^3/_4$	26		45
2900 oben	4,9	26		45
2900 unten	11	27	besonders unsicher!	45
5000	11	36		60
6370	11	43		75



Die Abbildung zeigt den Verlauf der drei Größen. Es ergibt sich, daß die Riegheit und besonders die Inkompressibilität der Erde unterhalb Mitteleuropas in 60 km Tiefe sprungweise stark zunehmen. Diese Tatsache an und für sich ist unabhängig von unsern Annahmen über die Dichte. Beide steigen dann im Mantel weiter an und nehmen dann in der Zwischenschicht wenig, im Kern etwas stärker zu. Die Dichte wächst im Mantel an, dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß die Zunahme anfangs stärker, später langsamer erfolgt. Dagegen ändert sie sich in der Zwischenschicht nicht erheblich. Die Dichte des Kernes liegt nach unsern Ergebnissen etwas über 10. Einzelheiten lassen sich hier noch nicht angeben, da insbesondere unsere Kenntnisse über die Geschwindigkeit der Transversalwellen, von der das Resultat abhängt, zu mangelhaft sind.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß W. Schweydar in vorzüglicher Übereinstimmung mit unseren Betrachtungen aus der Untersuchung sowohl der Polbewegung als auch unabhängig hiervon der Größe der Ebbe und Flut der festen Erde zu dem Ergebnis gelangte, daß der Starrheitskoeffizient μ von etwa 3×10^{11} CGS. an der

Erdoberfläche auf etwa 32×10^{11} im Erdzentrum anwachsen müsse.

Darmstadt, 6. April 1923.

(Eingegangen 7. Juni 1923.)

Zu dem Lutzschen „Saitenelektrometer neuer Form".

Von Th. Wulf.

In dieser Zeitschr. **24**, 166, 1923 beschreibt Herr Lutz ein „Saitenelektrometer neuer Form", das von ihm in Gemeinschaft mit der Edelmannschen Werkstätte ausgearbeitet ist. Das einzige prinzipiell Neue an dieser Konstruktion besteht darin, daß an Stelle der bisherigen an beiden Enden starr befestigten Saite, wie sie seinerzeit aus dem Einthovenschen Galvanometer herübergenommen wurde, nunmehr eine elastische gespannte Saite tritt, die an einem Ende an einen federnden gebogenen Quarzfaden befestigt ist. Als Vorläufer dieser Konstruktion werden Ader (1897), Elster und Geitel (1909) und Wulf (diese Zeitschr. **15**, 250, 1914) genannt.

Schon durch diese Zitationsfolge fühle ich mich erheblich benachteiligt. Gewiß hat Ader zuerst erkannt, daß ein dünner Draht nur dann in einem magnetischen Feld ausgebaucht wird, wenn er nicht starr, sondern nachgiebig ausgespannt ist. Die ganze neue Entwicklung der modernen Saiten- und Fadengalvanometer und Elektrometer setzt aber mit der Aderschen Konstruktion noch gar nicht ein, sondern erst als Einthoven durch Verwendung der ca. 10 mal dünneren versilberten Quarzfäden mit seinem Galvanometer einen so bedeutenden Fortschritt erzielte. Bei diesem feinen Material war die Adersche Anordnung nicht mehr zu gebrauchen und meines Wissens besteht auch heute, mehr als 25 Jahre nach Ader, kein einziges Galvanometer oder Elektrometer, dessen Faden nach diesem Prinzip beweglich gemacht ist (obwohl das nicht gerade unmöglich sein dürfte). Edelmann, Cremer, Lutz, Wertheim-Salomonson, die fast gleichzeitig und unabhängig voneinander im Anschluß an Einthovens Galvanometer ein Elektrometer konstruierten, begnügten sich alle damit, den beiderseits starr befestigten Faden aus dem Einthovenschen Magnetfeld in ein elektrisches Feld, zwischen entsprechend gestaltete ungleich geladene Metallstücke zu übertragen.

Die erste Anordnung, bei der auch diese feineren Fäden nachgiebig gespannt waren, stammt nicht 1909 von Elster und Geitel und dann 1914 von Wulf, sondern wurde von mir bereits 1906 (Patentanmeldung Juli 1906) verwendet, gleich bei meinem ersten Modell des Zweifadenelektrometers, in welchem die Fäden „durch ein minimales Gewichtchen beschwert", frei in der Luft endigten (diese Zeitschr. **8**, 246, 1907) und gleich im folgenden Jahre 1908 benutzte ich einen gebogenen feinen Quarzfaden als elastische Befestigung, die der ersten gegenüber noch eine Reihe wertvoller Vorzüge besaß und in meinen Elektrometern ja allgemein bekannt geworden ist. (Erwähnt als verwendet im August und September 1908, Gockel und Wulf, diese Zeitschr. **9**, 908, 1908, beschrieben **10**, 251, 1909.) Außer diesen beiden von mir herrührenden Verfahren, die Fäden nachgiebig zu spannen, ist bis heute meines Wissens noch kein anderes bekannt geworden, insonderheit ist die elastische Befestigung bisher nur durch den von mir eingeführten gebogenen Quarzfaden betätigt worden.

Beide Methoden wurden nun alsbald auch unabhängig voneinander auf die Einfadenelektrometer angewandt, die erste von Elster und Geitel in dem „Elektrometer mit frei schwebendem Faden", das heißt einem Faden mit einem „freien etwas beschwerten Ende" (diese Zeitschr. **10**, 664, 1909), die zweite von mir in meinem Einfadenelektrometer. Beide Instrumente wurden gebaut in der Werkstätte von Günther & Tegetmeyer in Braunschweig, die für beide zu gleicher Zeit im Jannar 1909 Gebrauchsmusterschutz beantragte.

Der gebogene elastische Quarzfaden ist seitdem das charakteristische Merkmal meiner Zwei- und Einfadenelektrometer und ihnen bisher allein eigen. Er erteilt denselben eine Reihe sehr wertvoller Eigenschaften.

Indem Herr Lutz in dieser Weise alle meine ihm doch wohl bekannten Arbeiten über den ganzen Zeitraum von 8 Jahren, in welchen ich gerade durch Einführung der elastischen Befestigung an der Entwickelung der Elektrometer doch einigen Anteil genommen habe, verschweigt, geht er nun selber zur Anwendung der elastischen Fadenspannung über, nicht zu einer elastischen Spannung im allgemeinen, sondern genau zu dem von mir 1908 eingeführten gebogenen Quarzfaden und erzielt nun mit dieser Einrichtung bedeutende Fortschritte. Als solche werden erwähnt: die große Haltbarkeit der Fäden beim Transport wie beim Arbeiten (beim Anspringen an eine Schneide) — die nahezu gleichmäßige Empfindlichkeit über den ganzen Bereich der Skala, — die Möglichkeit durch langsames Spannen die Empfindlichkeit in weiten Grenzen zu verändern. Es wird aber nirgends

angedeutet, daß alle diese guten Eigenschaften meinen Instrumenten von Anfang an zukamen und in meinen verschiedenen Publikationen namhaft gemacht sind. Da hierdurch der Anschein erweckt werden könnte, als ob diese Fortschritte jetzt zum erstenmal erzielt wären und auch meinen Instrumenten gegenüber beständen, so möchte ich das doch nachdrücklich hervorheben.

Es ist nicht meine Absicht, Edelmann oder anderen mechanischen Werkstätten[1]) die Konstruktion dieser Elektrometer zu verwehren (was ich nach Ablauf der Schutzrechte auch gar nicht kann). Da aber die Art der Fadenbefestigung den charakteristischen Unterschied ausmacht zwischen den verschiedenen Einfadenelektrometern (starre Fäden bei Lutz-Edelmann, frei schwebender Faden bei Elster und Geitel, mit elastischem Quarzbügel befestigter Faden bei Wulf), so möchte ich bitten, es auch in Zukunft bei dieser Benennung zu belassen. Genau so gut, wie ein Instrument mit einem frei schwebenden Faden ein Elektrometer nach Elster und Geitel bleiben wird, auch wenn es einmal in einer anderen Werkstätte mit einem anderen Gehäuse versehen werden sollte, ebenso wird ein Instrument mit elastischem Quarzbügel ein Elektrometer nach Wulf bleiben, auch wenn Herr Lutz es in der Edelmannschen Werkstätte bauen läßt, und auch wenn er den Quarzfaden etwas stärker biegt, als wir es bisher zu tun pflegten.

Valkenburg, 6. Juli 1923.

1) Meine Elektrometer werden jetzt auch von Leybolds Nachf. Köln angefertigt.

(Eingegangen 9. Juli 1923.)

BESPRECHUNGEN.

A. Einstein, Untersuchungen über die Theorie der „Brownschen Bewegung". (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 199.) Mit Anmerkungen herausgegeben von R. Fürth, Prag. 8° 72 S. mit 3 Figuren. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1922. M. 20.—

Es gebührt dem Herausgeber unser Dank um die Redaktion der fünf Abhandlungen Einsteins „Über die Theorie der Brownschen Bewegung", die in der Zeit der Energetik vernachlässigten kinetischen Theorie der Materie neues Leben führten. Die von dem Herausgeber, der bekanntlich selbst in diesem Gebiet vieles leistete, stammende Bemerkungen zu den grundlegenden Abhandlungen beleuchten den heutigen Stand der berührten Probleme. Brody.

S. Arrhenius, Die Chemie und das moderne Leben. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. B. Finkelstein. gr. 8°. XII u. 373 S., m. 20 Abbildungen im Text. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1922. Grundzahl M. 3.75; geb. M. 5.75.

Man könnte das Buch auch nennen „Entwicklung und Bedeutung der Chemie und ihrer Technik". Es bringt in großen Zügen und in unterhaltender Form eine Fülle theoretisch und praktisch wichtiger Tatsachen und wurde für die Allgemeinheit (zunächst Schwedens) geschrieben, um Interesse zu wecken „für die Wissenschaft, die mehr als jede andere der gegenwärtigen materiellen Kultur zugrunde liegt" und die Deutschland die Mittel für seine großen Erfolge in den ersten Kriegsjahren gab, während in England Männer maßgebend waren, „die ihre Karriere hauptsächlich ihrer humanistischen oder juristischen Ausbildung verdankten und die darum glaubten, daß man auch weiterhin ohne Chemie auskommen werde".

Mit den Schöpfungsvorstellungen beginnend, behandeln die beiden ersten Kapitel Vorgeschichte und Begründung der wissenschaftlichen Chemie. In den folgenden besonderen Abschnitten wird der Leser an altbekannte Erscheinungen erinnert, um dann durch Erfolge der neuesten Forschung und moderne Verfahren der Großindustrie belehrt zu werden, immer auch auf geschichtliche Zusammenhänge und wirtschaftliche Fragen aufmerksam gemacht. Man betrachtet die Erscheinungen des Feuers, der Oxydation und Reduktion, die Metalle und anderes Material der Werkzeuge, die Silikate und ihre Industrie, die Chemie der Erdrinde, der Erze und fossilen Brennstoffe, des Wassers und der Luft, der Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneimittel, der Zellulose und des Kautschuks, die Beziehungen zwischen Chemie und den Energiequellen, den elektrischen Erscheinungen, der Landwirtschaft und Ernährungsfrage. Auch die Begriffe des chemischen Gleichgewichts, der Dissoziation, der Katalyse usw. werden erläutert. Zum Schluß wird auf die dringende Notwendigkeit, mit den Naturschätzen hauszuhalten, hingewiesen.

Ein Namen- und Sachregister erleichtert das Nachschlagen. Geringe äußere Mängel fallen in die Augen. Von den spärlichen Abbildungen betrifft die Hälfte prähistorische Funde und primitive Verfahren zur Feuererzeugung. Ein dem Titel entsprechender Bildschmuck aber würde den Zweck der Schrift wesentlich unterstützen. Einige Male ist die deutsche Schreibweise chemischer Stoffe unrichtig.

Im großen Publikum Verständnis für die Chemie mit ihrer Sondersprache und ihren Sonderbegriffen zu erwecken ist nicht leicht. Als besonders wirkungsvoll zu begrüßen ist es, wenn Forscher von Ruf sich solcher Aufgabe unterziehen, wie es vor 80 Jahren schon Justus Liebig mit seinen weltberühmten „Chemischen Briefen" tat. Ein gleiches Verdienst für die Gegenwart erwirbt sich Arrhenius mit vorliegendem Buche, das sich würdig an seine anderen Schriften reiht, deren Bedeutung für die naturwissenschaftliche Bildung unserer Zeit jedem bekannt ist.

H. Wienhaus.



V. Bjerknes, Untersuchungen über elektrische Resonanz. Sieben Abhandlungen aus den Jahren 1891—1895. 8⁰. XXXII u. 129 S. Mit 22 Fig. i. Text. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1923. Gz. 5.—, geb. 6.50

Das Buch enthält einen Abdruck der Arbeiten des Verfassers: 1. Über die Dämpfung schneller elektrischer Schwingungen. Wied. Ann. 44, S. 74. — 2. Über die Erscheinung der multiplen Resonanz elektrischer Wellen. Wied. Ann. 44, S. 92. — 3. Über den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Hertzschen Leiter. Wied. Ann. 4, S. 513. — 4. Die Resonanzerscheinung und das Absorptionsvermögen der Metalle für die elektrische Energie. Wied. Ann. 47, S. 69. — 5. Das Eindringen elektrischer Wellen in die Metalle und die elektromagnetische Lichttheorie. Wied. Ann. 48, S. 592. — 6. Verschiedene Formen der multiplen Resonanz. Wied. Ann. 54, S. 58. — 7. Über elektrische Resonanz. Wied. Ann. 55, S. 121. — Neu hinzugefügt sind eine Reihe von Anmerkungen, außerdem eine Einleitung, die die persönlichen Erinnerungen des Verfassers an H. Hertz enthält. Berthold.

A. Wassmuth, Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik. (Sammlung Vieweg, Heft 25.) 2. Aufl. 8⁰. VI und 116 S. mit 4 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1922. Gz. 4.—

Die Schrift will „den Weg zum Verständnis der elementaren Lehren der statistischen Mechanik erleichtern". Der Kernpunkt der ganzen Betrachtung: daß zur Berechnung zeitlicher Mittelwerte die Scharmittel einer kanonischen oder mikrokanonischen Verteilung von Systemen benutzt werden können, ist dabei nicht deutlich genug hervorgehoben; überhaupt fragt der Leser vergeblich nach dem Sinn dieser beiden, ihm als willkürlich angenommen erscheinenden Verteilungen. Einige Sätze ohne klaren Sinn (wie z. B. nach dem Liouvilleschen Satz erfüllen die Systempunkte den Phasenraum gleichmäßig), Versehen in den Beweisen und die verwickelten mathematischen Rechnungen dürften dem Anfänger das Verständnis erschweren. F. Hund.

C. H. Müller und G. Prange, Allgemeine Mechanik. Eine Einführung für Studierende der Natur- und Ingenieur-Wissenschaften. X u. 501 S. Mit Fig. Hannover, Helwing'sche Vlgbh. 1923. Gz. 6.—, geb. 7.—

Der Grund dafür, daß das alte, ehrwürdige Lehrgebäude der Mechanik immer wieder in neuen Formen dargestellt wird, liegt nicht so sehr in einem Wandel der Grundlagen und Methoden, als in der Veränderung der Ziele und Wertungen, die durch die Entwicklung aller die Mechanik anwendenden Wissenschaften verursacht werden. Das vorliegende Buch hat mehrere solcher neuen Gesichtspunkte, da es sich zugleich an Studierende der abstrakten und der praktischen Wissenschaften wendet. Die theoretischen Anschauungen der modernen Physik gipfeln in der Relativitätstheorie und in der Lehre von der Atomstruktur. Die Verfasser haben sich nicht gescheut, in ihrem einführenden Lehrbuch diese beiden schwierigen Gebiete zu behandeln, und sie haben erreicht, daß der sorgsame Leser eine vorzügliche Vorbereitung für eingehende Studien erhält. Zugleich aber werden auch die Interessen des Ingenieurs durch geschickt gewählte Beispiele aus der Maschinenlehre gewahrt; so ist z. B. ein längerer Abschnitt der Theorie des Massenausgleichs von Mehrkurbelmaschinen gewidmet.

Aus der Fülle des Inhalts kann hier nur auf einzelne den Physiker besonders interessierende charakteristische Züge hingewiesen werden. Da ist zunächst als großer Vorzug des Werkes zu erwähnen, daß die Sätze der Mechanik nicht nur als logisches Gebäude aus den Prinzipien entwickelt werden, sondern daß überall die geschichtliche Entstehung der Fragestellungen und ihrer Lösungen in den Vordergrund gerückt wird. Dabei bewährt sich die oft vergessene Tatsache, daß die historische Ordnung der Begriffe häufig auch die logisch und pädagogisch beste ist; gerade die Entwicklung der Mechanik ist gar nicht zu verstehen, wenn man nicht berücksichtigt, daß die Mechanik des Himmels der irdischen Mechanik vorangegangen ist. Neben den historischen Rückblicken gibt es aber in dem Buche auch zahlreiche Ausblicke auf Nachbarwissenschaften, die auch für den Kenner voller Anregung sind. Der Begriff des Vektors wird systematisch benutzt; aber die Vektorschreibweise und der Formalismus der Vektorrechnung werden nicht angewandt. Letzteres scheint mir kein Vorzug des Buches; denn durch diese Selbstbeschränkung in den Darstellungsmitteln mußten die Verfasser eine Breite und Schwere in Kauf nehmen, die oft lästig ist, obwohl sie mit dem bei aller Klarheit behäbig breiten Text recht im Einklang steht. Wohl aber wird für das Operieren mit Vektoren und Tensoren die Indizessymbolik ausgiebig benutzt, vor allem da, wo zur Einführung in die Lehre von den „geführten Bewegungen" eine kurze Darstellung der Flächentheorie gegeben wird (Kap. III, 8). Dieser Abschnitt dient zugleich dazu, den Leser mit den in der allgemeinen Relativitätstheorie vorkommenden Begriffen (geodätische Linie, Christoffelsche Symbole usw.) bekannt zu machen. Besonders zu begrüßen sind die Abschnitte über Störungstheorie. Zunächst werden im Kap. IV,10 die Grundgedanken der Störungsmethoden, besonders in ihrer modernen Form nach Lindstedt und Poincaré, an dem sogenannten eingeschränkten Dreikörperproblem entwickelt; später folgt dann in Kap. V, 7, 8 die Anwendung auf das allgemeine Dreikörperproblem, gekrönt durch eine Berechnung der Bewegungen des Bohr-Kembleschen Parhelium-Modells. Das Buch schließt mit den allgemeinen Differentialprinzipien, während die Integral- und Varationsprinzipien sowie die Hamilton-Jacobische Theorie noch fehlen; die Verfasser stellen einen zweiten Band in Aussicht, der diese Kapitel der höheren Mechanik enthalten soll. Es wäre sehr zu wünschen, daß dieser Band bald erschiene und das wertvolle, für den Unterricht äußerst nützliche Werk zu einem abgeschlossenen Ganzen ergänze.

M. Born.

Rich. Meyer, Vorlesungen über die Geschichte der Chemie. 4⁰. VIII u. 467 S. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1922. Grundzahl M. 10.—; geb. M. 12.—

Das Buch ist aus Vorlesungen an der Technischen Hochschule in Braunschweig hervorgegangen und bietet das aus H. Kopps und E. v. Lippmanns eingehenden geschichtlichen Forschungen, aus G. W. A. Kahlbaums und W. Ostwalds Monographien sowie aus A. Ladenburgs Vorträgen, E. v. Meyers bekannter Geschichte der Chemie und den neueren Geschichten der organischen Chemie von E. Hjelt und C. Gräbe bekannte Material, aber ergänzt durch persönliche Erfahrungen, die in einem langen Leben, und durch chemische Kenntnisse, die in lehrender,

experimenteller und literarischer Tätigkeit in reichem Maße gesammelt wurden.

Die Vorgeschichte, das Zeitalter der Alchemie, Jatrochemie und Phlogistonlehre bis zur Entdeckung des Sauerstoffs werden kurz (auf etwa 50 Seiten) behandelt. In den folgenden, mit vielen biographischen Notizen über hervorragende Forscher durchsetzten Kapiteln hat der Verfasser eine möglichst gleichmäßige Behandlung des Wesentlichen angestrebt. Der Erforschung einzelner wichtiger Gruppen von organischen Naturstoffen hätte man vielleicht eine etwas weniger knappe Darstellung wünschen können. Den Physiker gehen namentlich die Kapitel an über Dalton und die Atomtheorie, Ausbildung des Valenzbegriffs, periodisches System der Elemente, neuere Entwicklung der Verwandtschafts- und Valenzlehre, Theorie der Lösungen, Entdeckung der Edelgase, Radioaktivität, Beziehungen zwischen der Zusammensetzung organischer Verbindungen und ihren physikalischen Eigenschaften. Mit dem Kapitel über die chemische Industrie, einem Überblick über die literarischen Hilfsmittel des Chemikers und einer Angabe über die deutschen Forschungsinstitute schließt das durch Sach- und Namenregister handlich gemachte reichhaltige Buch, dem die flüssige Form des Vortrags sein stilistisches Gepräge gibt.

H. Wienhaus.

L. Graetz, Einführung in die Optik. Das Licht und die Farben. (Aus Natur u. Geisteswelt, Bd. 17.) Fünfte Auflage. kl. 8⁰. IV u. 130 S. Leipzig-Berlin, B. G. Teubner 1922. Gz. 1.—

Das vorliegende Büchlein bezeichnet sich als eine „Einführung in die Optik". Es gibt in 6 Abschnitten eine gedrängte Übersicht über das gesamte Gebiet, soweit es einen Laien, für den es in erster Linie bestimmt ist, interessieren kann. Behandelt sind folgende Punkte: Geradlinige Ausbreitung, Zurückwerfung und Brechung des Lichtes; Farbenzerstreuung, Farbenmischung, Spektra; Interferenzen, Wellennatur des Lichtes; Lichtäther; Einwände gegen die Wellentheorie, Beugungserscheinungen; Ultrarote, ultraviolette Strahlen, Fluoreszenz Phosphoreszenz, Photographie, Farbenphotographie; Transversale Wellen, Doppelbrechung, Drehung. Die geometrische Optik kommt dabei nur soweit zu Wort, wie sie unbedingt zum Verständnis nötig ist, der Hauptwert ist auf die physikalische Seite gelegt. Ausgiebig ist die Wellennatur des Lichtes behandelt, insbesondere das Licht als Transversalwellen. Nach der Behandlung der Farbenmischungsgesetze wären wohl ein paar Bemerkungen in physiologischer Hinsicht angebracht gewesen. Der Zusammenhang zwischen Atombau und Spektrallinien, der in einem modernen Werk wenigstens erwähnt werden sollte, fehlt. Die Darstellung erinnert an Unterhaltungston, sie verlangt von dem Leser nicht die geringsten mathematischen Kenntnisse. Zum Schluß noch ein Wort über die Abbildungen. Die meisten Abbildungen geben die ganze Versuchsapparatur wieder, nur wenige sind schematisiert. Dieses erscheint kaum vorteilhaft, da die Abbildungen auf diese Weise ziemlich unbeholfen ausgefallen sind. Schemata hätten wohl in den meisten Fällen besser das Prinzip der Versuche, ohne Nebensächlichkeiten, wiedergegeben. Das Buch ist für den Laien sehr anregend, dem Physiker bringt es nichts Unbekanntes.

Homann.

F. W. Aston, Isotope. Autorisierte Übertragung ins Deutsche v. Dr. Else Norst-Rubinowicz. 8⁰. 163 S. Mit 21 Fig. im Text, 4 Tafeln und einem Bildnis des Verfassers. Leipzig, S. Hirzel. 1923. Ladenpreis geh. M. 3.—, geb. M. 5.— mal Schlüsselzahl des Börsenvereins.

Es ist sehr begrüßenswert, daß F. W. Aston seine schönen experimentellen Untersuchungen über die Isotopie der nicht-radioaktiven Elemente im Zusammenhang weiteren Kreisen zugänglich gemacht hat. Auch die deutsche Übersetzung wird — trotz ihrer wirklich zahlreichen stilistischen Mängel, die oft zu erstaunlichen Redewendungen, leider manchmal auch zu Mißverständlichkeiten führen — von vielen dankbar aufgenommen werden, denen die englischen Originalarbeiten heute nicht mehr zugänglich sind, — zumal auch der Preis in Anbetracht der guten Ausstattung, der vielen Figuren und guten Reproduktionen der photographischen Originalaufnahmen als nicht zu hoch bezeichnet werden darf.

Auf eine allgemeine Einleitung folgt eine kurze Darstellung der radioaktiven Isotopen (Kap. II) und der Kanalstrahlenanalyse nach Thomson (III). Kap. IV enthält den ersten Nachweis der Isotopie des Neons mit der Thomsonschen Methode, und die älteren Versuche des Verf. zur Trennung der Neonisotopen nebst näheren Angaben über eine Mikrowage zur Bestimmung sehr kleiner Dichteänderungen von Gasen. Kap. V bringt die eigentlichen Versuche mit dem „Massenspektrographen", dessen Konstruktion und Theorie, sowie eingehende Angaben über die Methodik und die Überwindung experimenteller Schwierigkeiten. Die folgenden Kap. VI und VII bringen die bis jetzt erhaltenen Resultate, nach Elementen geordnet, wieder mit genauen Angaben über die Hindernisse, die sich der Untersuchung einzelner Elemente entgegenstellten, und über deren Überwindung. Das letztere Kapitel enthält auch die Untersuchungsmethode von Dempster, auf welche näher noch einmal im Anhang III eingegangen wird. In den Kap. VIII und IX werden allgemeine Betrachtungen über Kernbau, Beziehung zwischen Isotopen und Atomnummern, Entstehung von Isotopen nach der Zerfalls- oder Aufbautheorie der Entwicklung der Elemente angestellt, die natürlich sehr hypothetisch, teils Spezialvorstellungen des Verf. sind. Kap. X enthält die spektroskopische Untersuchung von Isotopen, schließlich Kap. XI theoretisch denkbare und experimentell mit mehr oder weniger Erfolg ausgeführte Methoden zur Trennung von Isotopen.

Das Buch ist durchweg so geschrieben, daß es auch ein allgemein naturwissenschaftlich gebildeter Leser verstehen kann. Die Kap. V—VII bringen auch für den Physiker einige interessante Dinge, die in den Originalarbeiten nicht zu finden sind. W. Gerlach.

W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. 8⁰. IV, 63 S. Berlin, J. Springer. 1921. M. 12.—

Das Schriftchen ist die Wiedergabe eines Vortrages, den der Verf. 1921 in Berlin, Wien und Prag gehalten hat und ist in seinem Hauptteile in allgemein verständlicher Form gehalten.

Die höchst unbefriedigende Erkenntnis, daß nach den Sätzen der Thermodynamik das Universum unrettbar dem Wärmetode verfallen ist, sowie die Tatsache, daß der Energieverlust der Sonne und Sterne durch Strahlung unter Rücksicht auf ihre Lebensdauer bei weitem nicht durch die infolge der Kontraktion erzeugte Wärme gedeckt werden kann, lassen den Verf. einen Ausweg suchen, den er in einer weit

gehenden Berücksichtigung der radioaktiven Prozesse auf die Vorgänge bei der Bildung und Entwicklung der Sterne erblickt.

Verf. stellt die Hypothese auf, daß die Endprodukte des radioaktiven Zerfalles, Helium- und Wasserstoffatome, sich in die Nullpunktsenergie des Lichtäthers verwandeln können, was also einem Verschwinden von Materie gleichkommt. Andererseits können sich aber auch durch gelegentliche Schwankungen des Energieinhaltes des Lichtäthers irgendwo im Weltraume Atome chemischer Elemente neu bilden. Beide Prozesse brauchen nur ungeheuer selten vorzukommen. Die neugebildeten Atome sind vorzugsweise solche von Elementen mit Ordnungszahlen größer als die des Urans, die sehr stark radioaktiv sind. Aus diesem Elemente besteht der Urnebel, durch dessen Kontraktion sich ein Stern bildet, der in seinem frühen Lebenszustande also in der Hauptsache aus außerordentlich starken radioaktiven Substanzen besteht, durch deren Zerfall ungeheure Energiemengen frei werden, welche die Quelle der hohen Temperatur der Sterne sind und ihre lange Lebensdauer bedingen. Ist der Abbau der radioaktiven Elemente weit fortgeschritten, so fängt die Temperatur des Sternes an zu sinken, er durchläuft das Zwergstadium, erlischt und verschwindet nach ungeheuer langen Zeiträumen schließlich gänzlich, weil sich seine ganze Materie unter langsam fortschreitendem radioaktiven Zerfall wieder in den Lichtäther zurückverwandelt.

Für die Lebensdauer der Sterne leitet der Verf. unter Benutzung der Einsteinschen Beziehung zwischen Materie und Energie eine obere Grenze, und aus dem Zerfall des Urans eine untere Grenze ab, und schätzt daraus die Lebensdauer der Sterne auf etwa 10 Milliarden Jahre. Viele Punkte des Vortrages werden durch ausführliche Ergänzungen, die vor allem für den Fachmann bestimmt sind, näher beleuchtet, wodurch die Resultate der Überlegungen und Rechnungen, die im Vortrage selbst nur angeführt werden konnten, fester begründet werden. Otto Kohl.

W. Caspari, Biologische Grundlagen zur Strahlentherapie der bösartigen Geschwülste. gr. 8°. 32 S., m. 4 Figuren. Leipzig, Theodor Steinkopff. 1922. Gz. 1.—

Das physikalische Geschehen während einer Bestrahlung des menschlichen Gewebes ist nach Kenntnis der Sekundärstrahlung, der Elektronenumlagerung, nach Einführung genauer Meßinstrumente (Ionisationskammer) hinreichend bekannt. Wie sich dieses Geschehen aber im lebenden Gewebe auswirkt, wie das Gewebe darauf reagiert, darüber bestehen noch recht unklare Vorstellungen. Die meisten Autoren neigen der Anschauung zu, daß die in der Materie freiwerdenden Elektronen das biologisch Wirksame sind. Ein Beweis für diese Tatsache ist jedoch noch nicht erbracht. Verf. zählt nun die bisher gemachten Beobachtungen über den biologischen Effekt einer Röntgenbestrahlung auf und schließt damit eine Lücke, die sowohl beim Physiker als beim Chemiker sich auf diesem Gebiete bemerkbar macht. Das so oft zitierte Gesetz von Bergonnié-Tribondeau lautet: Die Strahlenempfindlichkeit ist um so größer, je größer die reproduktive Kraft einer Zelle ist, je länger ihr karyokinetischer Werdegang ist und je undifferenzierter die Zelle ist. So viel ist sicher, daß sich die Wirkung der Strahlen in erster Linie im Zellkern bemerkbar macht und daß die Zellarten, die am regenerationsfähigsten sind, am empfindlichsten sind, daß diejenigen Zellen gleicher Art mit Kernen, welche in der Regeneration begriffen sind, empfindlicher sind als die ruhenden. Es ist unmöglich, so viele Strahlen auf eine bösartige Geschwulst zu applizieren, bis alle Zellen dieser Geschwulst abgetötet sind. Die Abwehrkräfte des Organismus, bestehend in seinen Bindegewebszellen, unterstützen in erheblichem Maße die Heilwirkung der Röntgenstrahlen. Deshalb ist die Wirkung der Röntgenstrahlen nie eine lokalisierte, wenn sie auch noch so lokalisiert angewandt werden, sondern stets eine allgemeine. Meyer.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Spannungsmessungen am Tesla-Transformator" von M. Wolfke.

Die Formeln (1), (2) und (3) sind falsch. Sie wurden ursprünglich für die Berechnung der Meßresultate vorbereitet und versehentlich bei der endgültigen Abfassung der Abhandlung hineingebracht. Die Auswertung jedoch der in der Abhandlung angegebenen Resultate geschah auf Grund der bekannten Beziehung:

$$\frac{P \cdot e}{300} = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right).$$

Warschau, 10. Juli 1923.

Prof. Dr. M. Wolfke.

Tagesereignisse.

Seitens der **General Electric Company in New York** unter Beteiligung der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft und des Siemens-Konzerns in Berlin ist der **Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft** (Berlin C. 2, Schloß, Portal III) ein Betrag von zunächst 15000 Dollars zur Verfügung gestellt worden mit dem Ziel, durch einen von der Notgemeinschaft zu begründenden besonderen Ausschuß die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiete der Elektrophysik zu fördern. Für die Tätigkeit dieses Ausschusses sind, im Einverständnis mit den Stiftern, die nachstehenden Richtlinien erlassen:

1. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verwendet die von der General Electric Company, Schenectady/New York, sowie der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, und dem Siemens-Konzern, Siemensstadt-Berlin, zur Verfügung gestellten Mittel zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der Elektrophysik vorzugsweise bei ihren experimentellen Arbeiten.

2. Die Entscheidung über die Verwendung der Mittel obliegt dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Der Präsident der Notgemeinschaft hat folgende Fachangehörige zu Mitgliedern des Elektrophysik-Ausschusses ernannt:

M. Planck (Vorsitzender), Berlin,
M. v. Laue (stellv. Vorsitzender), Berlin.
H. Franck, Göttingen,
F. Haber, Berlin,
W. Nernst, Berlin.
W. Wien, Jena.

Die drei Stifterfirmen entsenden zu den Sitzungen des Elektrophysik-Ausschusses Vertreter mit beratender Stimme.

3. Anträge, die dem unter 1. gekennzeichneten Zweck entsprechen, sind zu richten an den Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, zu Händen des Geschäftsführers Herrn Dr. A. Berliner, Berlin W 9, Linkstraße 23/24.

In den Anträgen ist das in Angriff zu nehmende Problem deutlich zu kennzeichnen: auch ist die beantragte Summe und die Art der Verwendung anzugeben, ebenso in welchen Zeitabständen und in welcher Form (Bank- oder Postscheckkonto, Amt und Nummer) die eventuellen Teilzahlungen erfolgen sollen.

Außerdem ist anzugeben, ob der Antragsteller zusagt, die eventuell von ihm benötigten Apparate durch die Not-

gemeinschaft zu beziehen (möglichst mit Angabe der vorgeschlagenen Firma und genauer Katalogbezeichnung).

Schließlich ist anzugeben, ob und wann ähnliche Anträge an andere Stellen gerichtet worden sind und welche Beziehungen zwischen den verschiedenen Anträgen bestehen.

4. Die bewilligten Mittel können, wie folgt, verwendet werden:

a) Zur Beschaffung von Apparaten und Material (Sachausgaben). Die Mittel dürfen jedoch nicht dazu verwendet werden, dem Staat seine Verpflichtung zur Erhaltung der Institute im arbeitsfähigen Zustand abzunehmen. Sachausgaben, die nicht unmittelbar mit der Lösung des beantragten Problems zusammenhängen, dürfen daher nicht aus der Bewilligung bestritten werden. Die Notgemeinschaft behält sich das Eigentumsrecht an Gegenständen von erheblichem bleibendem Wert vor.

b) Zur persönlichen Entlohnung von Mitarbeitern und Hilfskräften. Der Gesichtspunkt der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses darf im Rahmen der persönlichen Entlohnung Berücksichtigung finden, indem geeigneten Mitarbeitern laufende Vergütungen gewährt werden, durch die ihr Einkommen bis auf die Höhe eines etatsmäßigen Assistentengehaltes gebracht wird.

c) Der Elektrophysik-Ausschuß behält sich vor, bei der Bewilligung in geeigneten Fällen den Empfänger einzuladen, bestimmte Bruchteile der bewilligten Summe für die persönliche Lebensführung zu verwenden.

5. Die Anträge sollen sich nicht auf Aufgaben beziehen, deren Lösung eine unmittelbare industrielle Bedeutung zukommt, z. B. also die Ausarbeitung spezieller technischer Verfahren.

Sofern sich aber bei der Verfolgung des wissenschaftlichen Zieles als Nebenresultat ein solches technisches Verfahren ergibt, das der betreffende Forscher auszuarbeiten wünscht, so wird erwartet, daß der Empfänger den Stifterfirmen gemeinschaftliche Gelegenheit zur Ausbeutung des Verfahrens gibt. Er soll deshalb das Verfahren beim Reichspatentamt anmelden und eine Abschrift der Anmeldung an den Ausschuß senden. Wenn die drei Stifterfirmen nicht in angemessener Zeit erklären, daß sie an der Erfindung interessiert sind, so bleibt die Verwertung dem Erfinder überlassen. Wenn Interesse besteht, aber über die Bedingungen für die Ausbeutung der Erfindung keine Vereinbarungen zustandekommen, mit denen sich die Parteien befriedigt erklären, so soll die Erfindung ungeschützt bleiben und veröffentlicht werden.

Außerdem wird von dem Erfinder erwartet, daß er aus den Gewinnen, die ihm die Erfindung bringt, dem Elektrophysik-Ausschuß die empfangene Unterstützung in angemessener Zeit, und zwar in voller Höhe, also dem Goldmarkwert entsprechend, zurückzahlt.

6. Der Elektrophysik-Ausschuß verlangt keine ins einzelne gehende Rechenschaft über die Verwendung der bewilligten Summe. Jedoch ist anzugeben, welche Gegenstände von erheblichem bleibendem Wert beschafft worden sind. Im übrigen gilt als Zeugnis sachgemäßer Verwendung der Unterstützung das Zustandekommen einer wissenschaftlich wertvollen Arbeit. 12 Sonderabdrücke oder Abschriften dieser Arbeit sind dem Elektrophysik-Ausschuß zur Verfügung zu stellen; dieser wird erforderlichenfalls die Kosten der Herstellung der Abschriften tragen.

In der Arbeit ist ein kurzer Hinweis anzugeben, daß die Arbeit mit den Mitteln des Elektrophysik-Ausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft geleistet wurde.

7. Alle Auszahlungen erfolgen, dem deutschen Gesetz entsprechend, in Reichsmark. Die Bewilligungen erfolgen in Goldmark und werden zu dem am Zahlungstage gültigen Dollarkurs in Reichsmark umgerechnet.

Der Präsident der Notgemeinschaft
gez. Dr. F. Schmidt-Ott.
Staatsminister.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Professor der Physik und Physikalischen Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Utrecht Dr. W. H. Keesom zum Professor der Physik an der Universität Leiden, der a. o. Professor der Chemie an der Universität Bonn Dr. Alfred Benrath zum ord. Professor an der Technischen Hochschule Aachen, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Harry Dember zum ord. Professor der Experimentalphysik und Direktor des Physikalischen Instituts ebenda, der Privatdozent an der Universität Halle Professor Dr. Julius Herweg zum etatsmäßigen a. o. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Hannover.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Graz Dr. Otto Dischendorfer für organische Chemie, an der Universität Berlin Dr. Klose für Physik, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ing. Egon Glöd für allgemeine und angewandte physikalische Chemie.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Physik an der Hamburgischen Universität Dr. Fritz Goos und dem Privatdozenten für Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Georg Gehlhoff die Amtsbezeichnung „Professor".

Gestorben: Der ord. Professor der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule in Zürich Dr. Adolf Tobler, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Berlin und Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie daselbst Geh. Regierungsrat Dr. Ernst Beckmann.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 15. | 1. August 1923. Redaktionsschluß für No. 17 am 10. August 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte. II.

Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit.

Von P. Debye und E. Hückel.

Es wurde schon in der Einleitung unserer ersten Notiz über Elektrolyte[1]) bemerkt, daß auch die Kurve für die Leitfähigkeit, als Funktion der Konzentration betrachtet, sich nicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklären läßt. Man führe, wie wir das im Folgenden beibehalten wollen, einen „Leitfähigkeitskoeffizienten" f_λ ein, ähnlich definiert wie der frühere osmostische Koeffizient f_0, so nämlich, daß

$$\Lambda = f_\lambda \Lambda_0,$$

wenn Λ etwa die Molekularleitfähigkeit bei einer beliebigen Konzentration und Λ_0 dieselbe Größe in der Grenze für verschwindende Konzentration bedeutet. Hat man dann z. B. einen binären Elektrolyten von der Konzentration c, und nimmt man an, daß die bekannte Verminderung der Molekularleitfähigkeit mit steigender Konzentration eine Folge ist von einer nach dem Massenwirkungsgesetz folgenden relativen Verminderung der Ionenzahl, so kann man berechnen, daß für kleine Konzentrationen

$$1 - f_\lambda = \frac{c}{K}$$

sein sollte. Dabei bedeutet dann K die für das supponierte Gleichgewicht zwischen Ionen und Molekülen maßgebende Gleichgewichtskonstante. Die Erfahrungen mit starken Elektrolyten stehen zu dieser Folgerung in Widerspruch. Die Kurven nämlich, welche Λ als Funktion der Konzentration darstellen, und von denen z. B. mehrere in dem bekannten Buche von Kohlrausch und Holborn gezeichnet sind, zeigen bei kleinen Konzentrationen eine ganz besondere Krümmung, und es ist keine Rede davon, daß sie, wie das Massenwirkungsgesetz verlangt, linear in ihren Grenzwert für die Konzentration Null einmünden. Sie erreichen denselben vielmehr mit senkrechter Tangente. Kohlrausch hat versucht ein Gesetz aufzustellen, welches den Verlauf der Kurve über einen größeren Bereich angenähert wiedergeben soll. Er fand den Ansatz[1])

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/3}$$

geeignet. Gewöhnlich findet man diesen Ansatz zitiert. Kohlrausch selber aber bemerkt, daß er nur den Wert einer Interpolationsformel hat und sowohl bei großen, wie auch, was besonders wichtig ist, bei kleinen Konzentrationen versagt. Hier findet er den andern Ansatz[2])

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}$$

viel geeigneter. Angesichts der Tatsache, daß auf diesen Umstand vielfach sehr wenig geachtet wird, so selbst, daß das Gesetz mit der Potenz $^1/_2$ gelegentlich ganz in Vergessenheit geraten ist und an die Interpolationsformel mit der Potenz $^1/_3$ theoretische Schlüsse geknüpft werden, möchten wir die Worte zitieren, mit denen Kohlrausch die Aufstellung des Grenzgesetzes mit der Potenz $^1/_2$ begleitet. Sie lauten[3]):

„Wenn nun hiernach der Gang des Leitvermögens bei wachsender Verdünnung mit solcher Schärfe in ein so einfaches Verhalten übergeht, so halte ich für sehr wahrscheinlich, daß dieses Verhalten das Gesetz darstellt. Freilich entspricht dasselbe nicht dem Wunsche,

1) Diese Zeitschrift **24**, 185, 1923.

1) F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 360, Leipzig 1911; Wiedem. Ann. **26**, 161, 1885.
2) F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 1127, 1132ff.; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.
3) F. Kohlrausch, Gesamm. Abhandl. II, 1127, 1132ff.; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.

daß es sich aus der Theorie der Dissoziation ableiten lasse."

Im Folgenden wird zu berechnen versucht, wie unter der Annahme vollständiger Dissoziation die gegenseitigen elektrischen Kräfte der Ionen die Leitfähigkeit beeinflussen werden. Am Schlusse unserer ersten Notiz haben wir schon die qualitativen Überlegungen gemacht, welche hier quantitativ ausgeführt werden sollen. Es sei gestattet die beiden dort angeführten Gründe für die Verminderung der Molekularfähigkeit bei Vermehrung der Konzentration hier kurz folgendermaßen zu formulieren. Im reinen Lösungsmittel bewegt sich ein Ion unter alleinigem Einflusse der äußeren Feldstärke und erreicht eine solche Geschwindigkeit, daß die Reibungskraft, welche es erfährt, der äußeren Kraft gleich ist. Erreicht nun die Lösung eine gewisse Konzentration, dann wird erstens zu der äußeren Kraft eine mit der Konzentration wachsende Zusatzkraft entstehen, welche durch die gegenseitigen Coulombschen Kräfte der Ionen bedingt ist. Zweitens aber wird auch die Reibungskraft, welche das Ion erfährt, durch die Anwesenheit der anderen Ionen eine Änderung erfahren. Beide Ursachen wirken im Sinne einer Verminderung der Leitfähigkeit. Die Effekte, deren Berechnung in den Abschnitten A und B versucht wird, sind in ihrer Größe geknüpft an die mittlere Dicke der Ionenatmosphäre. Diese selber war bei kleinen Konzentrationen der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional. So versteht man, daß die zweite Wurzel eine Rolle spielen wird, und die Theorie liefert tatsächlich das Kohlrauschsche Gesetz

$$1 - f_\lambda \sim c^{1/2}.$$

Da schon der Grenzfall kleiner Konzentrationen zu vielen Überlegungen Anlaß gibt, haben wir uns im Folgenden konsequent auf diesen Fall beschränkt und nicht versucht die Formeln so zu erweitern, daß sie auch noch für größere Konzentrationen anwendbar wären.

Im Abschnitte C werden dann die Überlegungen kombiniert zu einer Formel für den Leitfähigkeitskoeffizienten. Im Abschnitte D wird schließlich Theorie und Erfahrung verglichen.

Wie ebenfalls schon in unserer ersten Notiz angegeben wurde, liegen zwei Berechnungen mit demselben Endziele vor: die eine von P. Hertz[1]), die zweite von J. Ch. Ghosh[2]). Wenn wir auch der Meinung sind, daß die Rechnung von P. Hertz wahrscheinlich in der Idealisierung zu weit geht, was praktisch darin zum Ausdruck kommt, daß sie das Kohlrauschsche Grenzgesetz nicht erklärt, so ist sie doch als konsequenter Versuch, die gegenseitige Behinderung der Ionen zu erfassen, von besonderem Werte. Wir haben den Eindruck, daß die späteren Arbeiten von J. Ch. Ghosh über den Gegenstand weniger wichtig sind. Auch sie lassen das Kohlrauschsche Gesetz unerklärt. Überdies aber wird im Gegensatz zu Hertz der Mechanismus der Behinderung gar nicht diskutiert. Es wird nur der Ansatz gemacht, daß bei Vermehrung der Konzentration ein gewisser Teil der Ionen des vollkommen dissoziierten Elektrolyten als nicht mehr frei anzusehen sei. Dieser Teil wird berechnet unter angeblicher Anwendung des Boltzmannschen Prinzips. Wir glauben nicht, daß dieses Prinzip hier in dem ihm zukommenden Sinne Verwendung gefunden hat.

1) Ann. d. Phys. (4) **37**, 1, 1912.

2) Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 627, 707, 790, 1918; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.

A. Ionenkräfte.

§ 1. Grundgleichung zur Bestimmung der Verteilungsfunktion.

Ein Ion werde in der x-Richtung bewegt mit der konstanten Geschwindigkeit v. Die Ionenatmosphäre, welche sich um dieses Ion ausbildet, wird sich nicht mehr berechnen lassen nach dem Boltzmann-Maxwellschen Prinzip, weil kein statischer Fall mehr vorliegt, und wir müssen etwas weiter zurückgreifen auf eine Bedingungsgleichung, welche die Verteilungsfunktion auch jetzt bestimmen kann. Das wird geleistet von der vervollständigten und geeignet interpretierten Gleichung für die Brownsche Bewegung, wie sie von P. Debye in ähnlicher Weise z. B. zugrunde gelegt wurde zur Berechnung der anomalen Dipoldispersion.

Es sei in einem Raume mit dem Raumelement dS eine Verteilung von Teilchen mit der momentanen Verteilungsfunktion f vorhanden. Die im Raumelement dS somit vorhandene Teilchenzahl fdS wird sich dann aus zwei Gründen ändern.

Während einer kleinen Beobachtungszeit τ werden sich die Teilchen gemäß einer gewissen Wahrscheinlichkeitsfunktion w infolge ihrer Wärmebewegung zerstreuen. Infolgedessen verliert das Element dS seine ganzen Teilchen fdS bis auf einen Betrag von kleinerer Größenordnung; es gewinnt aber aus jedem Element dS' dafür die Teilchenzahl

$$f'dS'wdS.$$

Die Gesamtzunahme der Teilchenzahl infolge der Wärmebewegung beträgt daher in der Zeit τ, für welche die Wahrscheinlichkeitsfunktion w gebildet ist:

$$-fdS + dS\int f'wdS'.$$



Ist nun τ genügend klein gewählt, so daß nur die nähere Umgebung von dS in Betracht kommt, dann kann nach dem Taylorschen Lehrsatze

$$f' = f + \left(x\frac{\partial f}{\partial x} + \cdots + \cdots\right) + $$
$$+ \frac{1}{2}\left(x^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \cdots + \cdots + 2xy\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \cdots\right)$$

gesetzt werden und es sind nur die Mittelwerte

$$\bar{x} = \int xwdS', \;\ldots\ldots, \;\overline{x^2} = \int x^2 wdS', \;\ldots\ldots,$$
$$\overline{xy} = \int xywdS' \ldots\ldots$$

zu bestimmen. Nun gilt

$$\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0,$$
$$\overline{xy} = \overline{yz} = \overline{zx} = 0,$$
$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = s^2,$$

wobei s^2 vorläufig unbestimmt bleibt. Somit wird die gesuchte Zunahme der Teilchenzahl infolge der Wärmebewegung

$$\frac{s^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)dS = \frac{s^2}{2}\operatorname{div}\operatorname{grad} f \cdot dS.$$

Eine zweite Ursache für die Änderung der Teilchenzahl wird in der Wirkung vorhandener Kräfte zu suchen sein. Es sei angenommen, daß eine auf ein Teilchen wirkende Kraft $\mathfrak{K}$ eine Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ erzeugt, gemäß der Gleichung

$$\mathfrak{K} = \varrho\mathfrak{v},$$

so daß ϱ die dem Teilchen zukommende Reibungskonstante darstellt. Dann folgt in bekannter Weise für die durch die Wirkung von $\mathfrak{K}$ hervorgebrachte Vermehrung der Teilchenzahl

$$-\tau \operatorname{div} f\frac{\mathfrak{K}}{\varrho} \cdot dS.$$

Eine dritte Ursache für die Änderung der Teilchenzahl wird noch bestehen in der Bewegung der Flüssigkeit, in welcher die Teilchen suspendiert sind. Indessen wird dieser Einfluß bei der Näherung, über die wir hier nicht hinaus gehen wollen, außer Betracht fallen. Dementsprechend ergibt sich die gesamte Vermehrung der Teilchenzahl zu

$$\tau\frac{\partial f}{\partial t}dS = \frac{s^2}{2}\operatorname{div}\operatorname{grad} f \cdot dS - \tau \operatorname{div}\frac{f\mathfrak{K}}{\varrho} \cdot dS,$$

d. h. die Verteilungsfunktion ist als Funktion der Zeit und der Lage zu bestimmen nach der Gleichung

$$\tau\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{s^2}{2}\operatorname{grad} f - f\frac{\mathfrak{K}}{\varrho}\tau\right).$$

Aus der Tatsache, daß die Lösung dieser Gleichung im statischen Falle dem Boltzmann-Maxwellschen Prinzip entsprechen muß, schließt man nun in seit Einstein bekannter Weise

$$\frac{s^2}{2\tau} = \frac{kT}{\varrho}$$

(k = Boltzmannsche Konstante). Damit nimmt dann die Grundgleichung die Form an

$$\varrho\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}(kT \operatorname{grad} f - f\mathfrak{K}). \qquad (1)$$

§ 2. Die allgemeinen Bedingungen zur Bestimmung der Ionenatmosphäre.

In der Lösung seien Ionen vorhanden von den Sorten

$$1, \ldots\ldots\ldots\ldots, i, \ldots\ldots\ldots\ldots, s,$$

mit den Ladungen

$$e_1, \ldots\ldots\ldots\ldots, e_i, \ldots\ldots\ldots\ldots, e_s.$$

Ein bestimmtes Ion werde herausgegriffen und mit der Geschwindigkeit v in der x-Richtung zwangsweise bewegt. In einem Raumelement dS werden sich dann im Mittel die Ionenzahlen

$$n_1 dS, \ldots\ldots n_i dS, \ldots\ldots\ldots n_s dS$$

vorfinden.

Die Lösung werde von einem Strome durchflossen, entstanden unter Einwirkung einer konstanten elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$, welche ebenfalls in der x-Richtung gerichtet sein soll. An einem Ion der $i$ten Sorte greift dann erstens eine Kraft

$$\mathfrak{K}' = e_i\mathfrak{E}$$

an.

Ähnlich wie früher im statischen Falle wird sich um das hervorgehobene Ion eine Verteilung von Ionen einstellen, so daß in der Nähe wenigstens die entgegengesetzt geladenen überwiegen. Die so ausgebildete Atmosphäre wird im Mittel zur Erzeugung eines elektrischen Potentials ψ Anlaß geben, und wenn wir aus ähnlichen Gründen wie im statischen Falle mit diesem mittleren Potential ψ rechnen, so ist eine zweite Kraft auf ein Ion von der Sorte i vorhanden vom Betrage

$$-e_i \operatorname{grad}\psi.$$

Unter Benutzung der Grundgleichung (1) können wir nunmehr zur Bestimmung der Teilchenzahl n_i die Gleichung ansetzen

$$\varrho_i\frac{\partial n_i}{\partial t} = \operatorname{Div}(kT \operatorname{Grad} n_i - n_i e_i\mathfrak{E} + n_i e_i \operatorname{Grad}\psi). \qquad (2)$$

Dabei ist ϱ_i die Reibungskonstante für Teilchen der Sorte i; außerdem haben wir Div und Grad, statt div und grad geschrieben, indem wir von nun an unterscheiden wollen zwischen einem raumfesten Koordinatensystem, das mit großen Buchstaben bezeichnet wird, und einem andern mit kleinen Buchstaben zu bezeichnenden, bewegten Koordinatensystem, das sich mit dem hervorgehobenen Ion mitbewegen soll. Von der

Form (2) sind so viele Gleichungen vorhanden, als es Ionensorten gibt; sie würden zur Bestimmung der n_i, d. h. der gesuchten Ionenverteilung ausreichen, wenn nicht das unbekannte Potential vorkommen würde. Nun muß aber ψ der Poissonschen Gleichung genügen, wir können daher das System vollständig machen, indem wir noch diese Gleichung

$$\mathrm{Div\,Grad}\,\psi = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i \tag{2'}$$

hinzufügen. Dabei bedeutet D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Es ist von vornherein klar, daß die Teilchenzahlen n_i sowie das Potential ψ, stationär sein werden in bezug auf ein Koordinatensystem, welches sich mit dem hervorgehobenen Ion mitbewegt. Setzt man demnach

$$X - vt = x, \quad Y = y, \quad Z = z,$$

dann hängen die gesuchten Größen nur von x, y, z ab. Dementsprechend wird

$$\frac{\partial}{\partial t} = -v\frac{\partial}{\partial x}, \quad \mathrm{Div} = \mathrm{div}, \quad \mathrm{Grad} = \mathrm{grad},$$

und man erhält das System:

$$\left.\begin{array}{l} \cdots\cdots\cdots \\ -\varrho_i v\dfrac{\partial n_i}{\partial x} = \mathrm{div}(kT\,\mathrm{grad}\,n_i - n_i e_i\mathfrak{E} + n_i e_i\,\mathrm{grad}\,\psi) \\ \cdots\cdots\cdots \\ \mathrm{div\,grad}\,\psi = -\dfrac{4\pi}{D}\sum n_i e_i. \end{array}\right\} \tag{3}$$

§ 3. Näherungen und ihre physikalische Bedeutung.

Würde man in (3) die Geschwindigkeit $v = 0$ setzen und ebenfalls $\mathfrak{E}$ verschwinden lassen, so hätte man die Möglichkeit, den ersten s Gleichungen zu genügen durch den Ansatz

$$n_i = \mathrm{const}\, e^{-\frac{e_i\psi}{kT}};$$

denn sie würden dann die Form annehmen:

$$\mathrm{div}(kT\,\mathrm{grad}\,n_i + n_i e_i\,\mathrm{grad}\,\psi) = 0. \tag{4}$$

Das wäre dann, wie es unseren früheren Ausführungen entspricht, der Boltzmann-Maxwellsche Ansatz. Nun haben wir aber ebenfalls früher nicht mit diesem ganzen Ansatze gerechnet, sondern haben die Exponentialfunktionen entwickelt und nur das erste Glied der Entwicklung beibehalten. Dieses Vorgehen kann unabhängig an Hand von (4) folgendermaßen begründet werden. In größerer Entfernung vom hervorgehobenen Ion wird n_i einem konstanten Werte $\overline{n_i}$ zustreben, welcher mit der mittleren Dichte der Ionen $i$ter Sorte in der Flüssigkeit identifiziert werden darf. Ist nun $\mathrm{grad}\,\psi$ genügend klein, und das wird um so mehr zutreffen je verdünnter die Lösung ist, dann kann offenbar statt

$$n_i e_i\,\mathrm{grad}\,\psi$$

auch

$$\overline{n_i}\, e_i\,\mathrm{grad}\,\psi$$

geschrieben werden. Damit wird (4)

$$\mathrm{div}(kT\,\mathrm{grad}\,n_i + \overline{n_i} e_i\,\mathrm{grad}\,\psi) = 0,$$

und kann befriedigt werden durch den Ansatz

$$n_i = \overline{n_i} - \frac{\overline{n_i} e_i}{kT}\psi. \tag{5}$$

Dieses aber ist nichts anderes als der Anfang der Entwicklung des Maxwell-Boltzmannschen Ansatzes, welche allen Ausführungen im statischen Falle zugrunde lag. Wir bleiben daher in diesem Rahmen, wenn wir von nun an in den ersten s Gleichungen von (3) statt

$$-n_i e_i\mathfrak{E} + n_i e_i\,\mathrm{grad}\,\psi$$

nunmehr

$$-\overline{n_i} e_i\mathfrak{E} + \overline{n_i} e_i\,\mathrm{grad}\,\psi$$

einsetzen. Dabei ist berechtigterweise die „äußere" Feldstärke als mit $\mathrm{grad}\,\psi$ höchstens von derselben Größenordnung angenommen. Die so abgeänderten Gleichungen (3) für das bewegte Ion werden aber nun trotzdem nicht durch den Ansatz (5) befriedigt, weil ja eben durch die Bewegung eine Abweichung von der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung hervorgerufen werden muß. Wir machen deshalb den Ansatz

$$n_i = \overline{n_i} - \frac{\overline{n_i} e_i}{kT}\psi + \mu_i, \tag{6}$$

wobei durch μ_i jene Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung gemessen wird. Es wird nicht nötig sein Glieder zu berücksichtigen, welche in v von höherer als erster Ordnung sind. Da aber μ_i mit v verschwindet, können also z. B. Glieder von der Form $v\mu_i$ unbedenklich vernachlässigt werden. Berücksichtigt man alle diese Umstände, dann kann man von (3) praktisch genügend genau zu dem folgenden System übergehen.

$$\left.\begin{array}{l} \cdots\cdots\cdots \\ \varrho_i v\dfrac{\overline{n_i} e_i}{kT}\dfrac{\partial\psi}{\partial x} = \mathrm{div}(kT\,\mathrm{grad}\,\mu_i) = kT\,\mathrm{div\,grad}\,\mu_i \\ \cdots\cdots \\ \mathrm{div\,grad}\,\psi = \dfrac{4\pi}{DkT}\sum\overline{n_i}e_i^2\psi - \dfrac{4\pi}{D}\sum\mu_i e_i, \end{array}\right\} \tag{7}$$

wenn man bedenkt, daß

$$\mathrm{div}\,\mathfrak{E} = 0 \quad \text{und} \quad \sum\overline{n_i}\, e_i = 0.$$

Die Größe

$$\frac{4\pi}{DkT}\sum\overline{n_i}e_i^2$$

trat schon im statischen Falle auf. Wir bezeichneten sie mit $\varkappa^2$, was auch hier geschehen soll. Sie ist das Quadrat der reziproken Länge,

welche ihrerseits die Dicke der Ionenatmosphäre mißt. Wendet man nun die Operation

$$\Delta = \operatorname{div} \operatorname{grad}$$

auf die letzte Gleichung von (7) an, dann können die ersten s Gleichungen sofort benutzt werden, um die μ_i zu eliminieren und man erhält

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\frac{4\pi}{DkT}\frac{v}{kT}\sum \overline{n}_i e_i^2 \varrho_i \frac{\partial\psi}{\partial x}.$$

Wir führen nun eine mittlere Reibungskonstante ϱ ein durch den Ansatz

$$\varrho = \frac{\sum \overline{n}_i e_i^2 \varrho_i}{\sum \overline{n}_i e_i^2}, \qquad (8)$$

und bezeichnen ferner die der Geschwindigkeit proportionale Größe $\varrho v/kT$ mit

$$\frac{\varrho v}{kT} = \omega. \qquad (9)$$

Mit diesen Abkürzungen wird die Potentialgleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\varkappa^2\omega\frac{\partial\psi}{\partial x}; \qquad (10)$$

darin sind dann sowohl $\varkappa$ wie ω Größen von der Dimension einer reziproken Länge. Es handelt sich jetzt noch allein darum, eine Lösung von (10) zu finden, welche den Bedingungen des Problems genügt.

§ 4. Die Potentialverteilung um ein bewegtes Ion.

Das Potential braucht mit Hilfe von (10) nicht genau bestimmt zu werden. Es genügt die Lösung bis zur ersten Ordnung in v, d. h. in ω auszuarbeiten. Man wird also das bekannte Verfahren anwenden, zunächst das rechte Glied gleich 0 zu setzen und ψ in nullter Näherung zu bestimmen. Daraufhin wird man diesen Wert für ψ rechts eintragen und dann auf Grund dieser Gleichung ψ in erster Näherung berechnen.

Als nullte Näherung kommt natürlich das Potential

$$A \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}$$

des statischen Falles in Betracht, wobei wir vorläufig den Wert der Konstanten A noch nicht eintragen, und r den Abstand vom hervorgehobenen Ion bedeutet. Somit ist für das bewegte Ion das Potential genügend genau bestimmt durch die Gleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = -\varkappa^2\omega\frac{\partial}{\partial x}\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \qquad (10')$$

Man bemerke nun, daß der Definition nach

$$\Delta\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = \varkappa^2\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right).$$

Eine spezielle Lösung von (10′) erhält man also aus der Gleichung

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = -\omega\frac{\partial}{\partial x}\left(A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = -\omega\frac{d}{dr}\left(A\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)\cos\vartheta,$$

wenn der Winkel zwischen x und r mit ϑ bezeichnet wird. Da weiter, wenn

$$\psi = R\cos\vartheta$$

gesetzt wird, die Beziehung gilt

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = \left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} - \varkappa^2 R\right)\cos\vartheta,$$

so überzeugt man sich ohne Mühe, daß

$$R = -\frac{\omega A}{2}e^{-\varkappa r}.$$

Die spezielle dem rechten Gliede entsprechende Lösung ist also

$$\psi = -\frac{\omega A}{2}e^{-\varkappa r}\cos\vartheta. \qquad (11)$$

Dieser Lösung aber kann noch ein Ansatz hinzugefügt werden, welcher der Gleichung

$$\Delta(\Delta\psi - \varkappa^2\psi) = 0$$

genügt. Wir setzen auch diesen Teil $\cos\vartheta$ proportional und erhalten

$$\psi = \left(A'\frac{d}{dr}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A''\frac{d}{dr}\frac{e^{\varkappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2} + B''r\right)\cos\vartheta. \qquad (11')$$

In diesem Ausdrucke dürfen aber offenbar diejenigen Glieder, welche im Unendlichen nicht verschwinden, nicht beibehalten werden. Es ist also

$$A'' = 0 \quad \text{und} \quad B'' = 0$$

zu setzen. So ergibt sich schließlich unter Benutzung von (11) und (11′):

$$\psi = A\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \left(-\frac{\omega A}{2}e^{-\varkappa r} + A'\frac{d}{dr}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{B'}{r^2}\right)\cos\vartheta. \qquad (12)$$

Es folgt nunmehr die Bestimmung der Konstanten. Untersucht man das durch die Bewegung hervorgerufene Zusatzpotential in der Nähe des Nullpunktes und entwickelt zu diesem Zwecke nach Potenzen von r, so ergibt sich

$$\left[(-A' + B')\frac{1}{r^2} + \frac{-\omega A + \varkappa^2 A'}{2} + \left(\frac{\omega A}{2} - \frac{\varkappa^2 A'}{3}\right)\varkappa r + \cdots\right]\cos\vartheta.$$

Wir wollen die Dimensionen des hervorgehobenen Ions als gegen $1/\varkappa$ vernachlässigbar klein ansehen. Damit geht Hand in Hand, daß wir uns, wie in der Einleitung hervorgehoben, beschränken auf die Grenzgesetze für große Verdünnung.

Das erste Glied in der eckigen Klammer muß dann verschwinden, so daß

$$B' = A', \tag{13}$$

denn sonst würde im Nullpunkt das hervorgehobene Ion als Träger eines festen Dipols auftreten, dessen Potential ja proportional $\cos\vartheta/r^2$ ist. Aber auch das zweite Glied muß verschwinden, so daß

$$\varkappa^2 A' = \omega A. \tag{14}$$

Berechnet man nämlich

$$\operatorname{div}\operatorname{grad} = \Delta$$

des Zusatzpotentials, so würde jenes Glied einen Betrag ergeben, welcher $\cos\vartheta/r^2$ proportional ist; das aber würde gemäß der Poissonschen Gleichung heißen, daß die Dichte der dem Zusatzpotential entsprechenden Elektrizitätsverteilung in der Nähe des hervorgehobenen Ions unendlich groß wäre. Da dieses nicht zulässig ist, so besteht auch (14) zu Recht. Ist die Ladung des hervorgehobenen Ions e_j, so hat die Konstante A den Wert

$$A = \frac{e_j}{D}, \tag{15}$$

und wir erhalten zusammenfassend für das Potential des bewegten Ions

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \omega\frac{e_j}{D}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{2} - \frac{d}{d(\varkappa r)}\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} - \frac{1}{\varkappa^2 r^2}\right)\cos\vartheta. \tag{16}$$

§ 5. Feld- und Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion.

Mit Hilfe der Poissonschen Gleichung erhält man zunächst aus dem in (16) für das Potential angegebenen Wert die mittlere elektrische Dichte der Ionenatmosphäre. Man findet dafür den Ausdruck

$$-\frac{e_j\varkappa^3}{4\pi}\frac{e^{-\varkappa r}}{\varkappa r} + \frac{\omega}{2}\frac{e_j\varkappa^2}{4\pi}e^{-\varkappa r}\cos\vartheta.$$

Das erste Glied entspricht dem statischen Falle ($\omega = 0$) und gibt eine zentrisch-symmetrische Dichteverteilung mit einem Vorzeichen, welches der Ionenladung e_j durchweg entgegengesetzt ist. Das zweite Glied dagegen ergibt die Änderung, welche infolge der Bewegung auftritt. Vor dem Ion ($\vartheta = 0$) ist die Ladungsdichte mit der des hervorgehobenen Ions gleichnamig; hinter dem Ion ($\vartheta = \pi$) hat sie das entgegengesetzte Vorzeichen. Man sieht also schon hier in Übereinstimmung mit der qualitativen Überlegung unserer ersten Notiz, daß Kräfte auftreten müssen, welche bremsend wirken. Um eine Anschauung zu vermitteln, ist in Fig. 1 ein Kraftlinienbild entworfen, welches die Kraftlinien zeigt, so wie

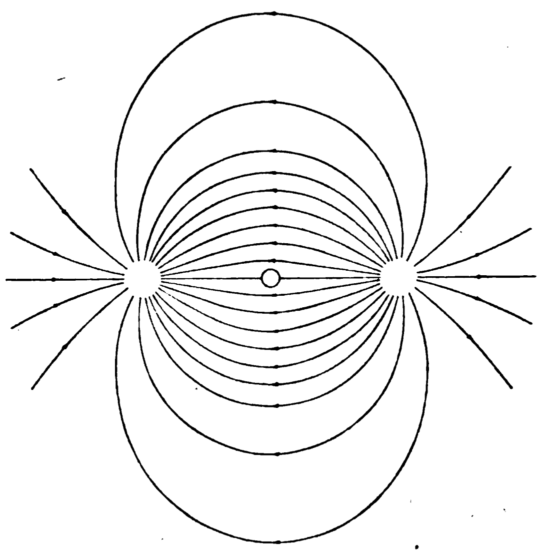


Fig. 1.

sie durch den infolge der Bewegung entstandenen zusätzlichen Teil des Potentials hervorgerufen werden. Man sieht, wie in der Nähe des Nullpunktes, wo das Ion mit der Ladung e_j anzunehmen ist, jenes Zusatzfeld homogen wird. Man bestätigt das und findet zugleich den Wert der dort herrschenden zusätzlichen Feldstärke, indem man das Zusatzpotential nach Potenzen von r entwickelt. Für das Gesamtpotential ψ folgt so:

$$\psi = \frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}r\cos\vartheta + \cdots\cdot \tag{17}$$

In der Nähe des Nullpunktes ist also das Zusatzpotential gleich

$$\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}r\cos\vartheta = \frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j^2}{D}x$$

einer Feldstärke entsprechend vom Betrage

$$\mathfrak{E} = -\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j}{D}.$$

Die Kraft, welche also infolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre auftritt, ist hiernach

$$e_j\mathfrak{E} = -\frac{\omega\varkappa}{6}\frac{e_j^2}{D}. \tag{18}$$

Sie ist erstens stets bremsend (wegen des negativen Vorzeichens) unabhängig vom Vorzeichen von e_j. Sie ist zweitens proportional der Geschwindigkeit v des bewegten Ions, denn ω ist nach (9) eine Abkürzung für den Ausdruck

$$\omega = \frac{\varrho v}{kT}.$$

Sie wirkt infolgedessen wie eine gewöhnliche Reibungskraft. Die in der Definition von ω

vorkommende mittlere Reibungskonstante ist nach (8) definiert durch

$$\varrho = \frac{\sum \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i}{\sum \bar{n}_i e_i^2};$$

hat man also z. B. leicht bewegliche Ionen (ϱ_i klein), so ist auch ϱ klein, und die zusätzliche Reibungskraft wird gering. Das entspricht der Erwartung, denn leicht bewegliche Ionen werden kürzere Zeit brauchen um die Ionenatmosphäre zu bilden, die Abweichungen von der statischen Potentialverteilung werden also geringer ausfallen. Die Dielektrizitätskonstante D im Nenner von (18) mißt schließlich in bekannter Weise die im elektrischen Medium auftretende Verminderung der Kraftwirkung zwischen den Ladungen. Die weitere Figur 2

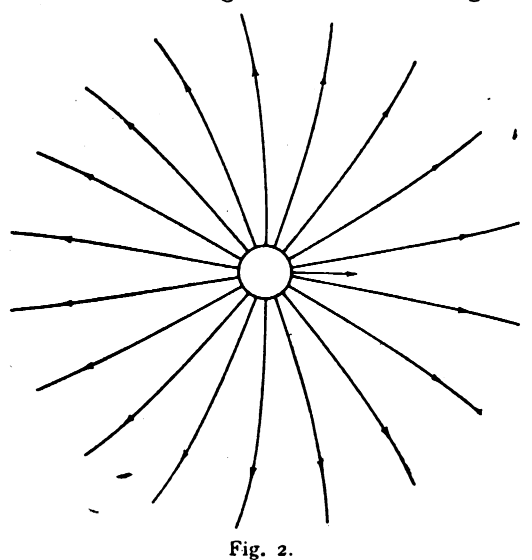


Fig. 2.

dient zur Veranschaulichung des Kraftlinienverlaufes des Gesamtfeldes. Im statischen Falle würden die Kraftlinien radial und geradlinig vom Ion ausstrahlen. Die Bewegung bewirkt, daß sie eine Krümmung bekommen, als ob sie der Bewegung des Ions nur mit einer gewissen Verzögerung folgen können.

Um eine Orientierung über die Größe der durch die Bewegung hervorgerufenen zusätzlichen Reibungskraft zu gewinnen, seien alle ϱ_i untereinander gleich angenommen. Dann ist die gewöhnliche Reibungskraft, welche das Ion in reinem Wasser erfahren würde, ϱv. Somit wird das Verhältnis der Zusatzkraft (18) zu dieser ursprünglichen Reibungskraft gleich

$$\frac{e_j^2 \varkappa}{6 DkT}.$$

Nimmt man ein einwertiges Ion an, so daß $e_j = \varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ und setzt (bei 0° C) $D = 88{,}23$, $T = 273$ und $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$, so folgt für das Verhältnis

$$\frac{e_j^2 \varkappa}{6 DkT} = 1{,}17 \cdot 10^{-8} \varkappa.$$

Für eine Lösung von einem ein-einwertigen Salze mit der Konzentration γ in Mol pro Liter fanden wir früher die reziproke Länge

$$\varkappa = 0{,}326 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma};$$

in diesem Falle wäre also

$$\frac{e_j^2 \varkappa}{6 DkT} = 0{,}382 \cdot \sqrt{\gamma}.$$

Man sieht demnach, daß die infolge der endlichen Relaxationszeit auftretenden Zusatzkräfte verglichen mit den gewöhnlichen Kräften der Ionenreibung schon bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen wesentlich werden.

B. Elektrophoretische Kräfte.

§ 6. Die Bewegungsgleichungen für das Lösungsmittel.

Bekanntlich ist es mit gewisser Näherung gestattet, die Reibungskräfte, welche die Ionen bei ihrem Transport erfahren, so zu berechnen, als ob es kleine Kugeln wären, die sich in einer reibenden Flüssigkeit bewegen und dabei nach den makroskopischen Gesetzen der Hydrodynamik reibender Flüssigkeiten Strömungen erzeugen. Aus der auf diesem Wege berechneten Flüssigkeitsbewegung folgt dann das bekannte Stokessche Resultat, wonach die auftretende Reibungskraft gleich sei

$$6 \pi \eta b v,$$

wenn η den Reibungskoeffizienten und b den Radius der bewegten Kugel bedeutet. An dem Bilde der bewegten Kugel wollen wir anknüpfen, um festzustellen, ob und wie die Strömung der Flüssigkeit sich ändern wird, wenn Ionenladungen in ihr vorhanden sind. Von Interesse ist also für uns weniger das absolute Stokessche Resultat, als vielmehr die Änderungen, die infolge der Anwesenheit der Ionen an ihm anzubringen sein werden. Man kann natürlich bei der Kleinheit der Ionen sehr im Zweifel sein, ob die auf den Grundgleichungen der Hydrodynamik aufgebaute Rechnung noch anwendbar ist. Es scheint uns aber, daß jenem Zweifel kein allzu großes Gewicht beigelegt werden darf, wenn auch von vornherein klar ist, daß die Radien, welche man einzuführen hat, nur der Größenordnung nach den wirklichen Dimensionen der Ionen entsprechen werden. Die Anwendbarkeit der nachfolgenden Rechnungsweise auf die Beweglichkeit von Kolloidteilchen und deren Beeinflussung durch zugesetzte Elektrolyte dagegen würde von einem solchen Einwande unberührt bleiben.

Das Ion mit der Ladung e_j, angesehen als Kugel vom Radius b, bewege sich in der

x-Richtung eines Koordinatensystems mit der Geschwindigkeit v. Es wird seine Ionenatmosphäre mitnehmen, in der die Elektrizität im Mittel mit einer gewissen Dichte verteilt ist, welche aus einem Potential ψ ableitbar ist. Für dieses Potential machen wir den Ansatz

$$\psi = \frac{e_j}{D} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}; \tag{19}$$

ψ ist also der für den statischen Fall und in der Grenze für große Verdünnung früher angegebene, der Gleichung

$$\Delta \psi - \varkappa^2 \psi = 0 \tag{20}$$

genügende Ansatz. Die Bewegung des Ions mit der Geschwindigkeit v findet statt unter Einwirkung der den Strom erzeugenden elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$, die nur in der x-Richtung eine Komponente, nämlich $\mathfrak{E}_x = X$ haben soll. Der Unterschied gegen den Stokesschen Fall beruht dann darauf, daß nunmehr in jedem Volumelement der Flüssigkeit eine der Ionenatmosphäre entsprechende elektrische Ladung vorhanden ist, so daß die äußere Feldstärke $\mathfrak{E}$ eine Volumkraft erzeugt, welche das Strömungsbild abändern wird. Da die Ladung in der Atmosphäre dem Ion entgegengesetzt ist, folgt sofort, daß die Strömung sich so ändern wird, daß die Reibung vermehrt wird. Nach der Poissonschen Gleichung ist die Dichte der Elektrizität

$$-\frac{D}{4\pi} \Delta \psi,$$

so daß die Volumkraft den Wert hat

$$\mathfrak{F} = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi} \Delta \psi = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi} \varkappa^2 \psi. \tag{21}$$

Im Abschnitte I wurde auseinandergesetzt, daß das Potential um das bewegte Ion nicht mehr genau durch (19) dargestellt wird. Wenn wir trotzdem mit (19) rechnen, so geschieht das, weil wir im Sinne der Einleitung nur den Grenzfall sehr verdünnter Lösungen betrachten. Aus demselben Grunde ist es möglich, das Problem so zu zerlegen, wie das in den Abschnitten A und B geschieht. Genau genommen hätte man die Flüssigkeitsströmung (wie schon in A angedeutet) bei der Bestimmung der Verteilungsfunktion, und die noch zu bestimmende Verteilungsfunktion, bzw. das Potential bei der Bestimmung der Flüssigkeitsströmung zu berücksichtigen. Dementsprechend bilden streng genommen die nachfolgenden Gleichungen mit den früheren ein System, das als Ganzes zu behandeln ist. Der Zerfall in zwei getrennte Systeme ist nur eine Folge unserer Beschränkung auf kleine Konzentrationen.

Es sei nun die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung $\mathfrak{v}$, dann lauten nach Stokes die hydrodynamischen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{v} &= -\operatorname{grad} p + \mathfrak{F}, \\ \operatorname{div} \mathfrak{v} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei $\mathfrak{F}$ nach (21) und (19) einzusetzen ist und p den Druck bedeutet.

Unser Ziel ist zunächst die Bestimmung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ als Funktion des Ortes, und zwar wollen wir das Problem lösen unter der Annahme, daß die Ionenkugel ruht und die Flüssigkeit in großer Entfernung eine Geschwindigkeit $-v$ in der x-Richtung hat. Den wirklichen Fall bekommt man dann einfach durch Überlagerung einer konstanten Geschwindigkeit $+v$ in der x-Richtung, wodurch aber die Strömung relativ zur Ionenkugel betrachtet keine Änderung erfährt. Nachdem die Geschwindigkeitsverteilung bekannt ist, werden dann die Spannungen an der Oberfläche der Kugel gerechnet und aus diesen Spannungen auf die Kraft geschlossen, welche das Ion erfährt.

Man bemerkt, daß das ganze Problem ähnlich angesetzt ist, wie das von H. v. Helmholtz schon geschah, als er die Erscheinungen der Elektrophorese berechnete. Ein Unterschied besteht nur insofern, als wir die Konstitution der Ionenatmosphäre, die der Helmholtzschen Doppelschicht entspricht, im Hinblick auf Dicke und Elektrizitätsverteilung durch das Potential ψ im einzelnen bestimmen.

§ 7. Allgemeine Form der Geschwindigkeits- und Druck-Verteilung.

Bilden wir zunächst die div. der ersten Gleichung von (22), so folgt mit Rücksicht auf (21) und die über die Richtung von $\mathfrak{F}$ gemachte Annahme

$$\Delta p = \operatorname{div} \mathfrak{F} = -\frac{DX}{4\pi} \Delta \frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{23}$$

Eine spezielle Lösung ist

$$p = -\frac{DX}{4\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

zu der noch eine beliebige Lösung von

$$\Delta p = 0$$

hinzuzufügen ist. Wir führen nunmehr Polarkoordinaten ein, gemäß nebenstehender Fig. 3 und machen den Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} p = {} & \left(A_0 + \frac{B_0}{r}\right) + \\ & + \left(A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi} \frac{d\psi}{dr}\right) \cos \vartheta, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

in welchem A_0, B_0, A_1, B_1 beliebige Konstanten darstellen und

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr} \cos \vartheta$$

gesetzt wurde.

Nunmehr bilden wir die rot. der ersten Gleichung von (22) und richten zunächst unser Augenmerk auf die Wirbelstärke

$$\mathfrak{w} = \text{rot}\,\mathfrak{v}. \tag{25}$$

Wir erhalten zur Bestimmung von $\mathfrak{w}$:

$$\eta\,\text{rot rot}\,\mathfrak{w} = \text{rot}\,\mathfrak{F}. \tag{26}$$

Den Voraussetzungen des Problems entsprechend ist die Strömung in jeder Meridianebene, welche durch die x-Achse hindurchgeht, die gleiche. Es ist also $\mathfrak{v}_r$ und $\mathfrak{v}_\vartheta$ vorhanden, während $\mathfrak{v}_\varphi = 0$ ist.

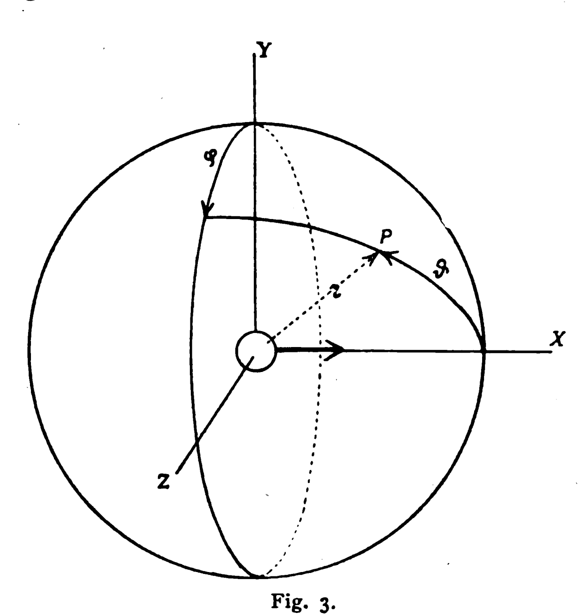


Fig. 3.

Da aber allgemein die 3 Komponenten von $\mathfrak{w}$ in der r-, ϑ- und φ-Richtung nach (25) explizite zu bestimmen sind mittels der Gleichungen

$$\mathfrak{w}_r = \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\,\mathfrak{v}_\varphi - \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\mathfrak{v}_\vartheta,$$

$$\mathfrak{w}_\vartheta = \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\mathfrak{v}_r - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\mathfrak{v}_\varphi,$$

$$\mathfrak{w}_\varphi = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\mathfrak{v}_\vartheta - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\mathfrak{v}_r,$$

so gibt es nur eine Komponente von $\mathfrak{w}$ in der φ-Richtung (die Wirbellinien bilden Kreise um die x-Achse) d. h.

$$\mathfrak{w}_r = 0, \qquad \mathfrak{w}_\vartheta = 0, \qquad \mathfrak{w}_\varphi = \mathfrak{w}_\varphi.$$

Nun ist aus dem Vektor $\mathfrak{w}$ der Vektor rot rot $\mathfrak{w}$ zu bilden, und dieser hat, wie man sich leicht überzeugt, wieder nur eine φ-Komponente, die sich ergibt zu

$$(\text{rot rot}\,\mathfrak{w})_\varphi = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\mathfrak{w}_\varphi - $$
$$-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\,\mathfrak{w}_\varphi.$$

Ähnlich hat, da $\mathfrak{F}$ in der X-Richtung gerichtet ist, auch rot $\mathfrak{F}$ nur eine φ-Komponente vom Betrage

$$\text{rot}_\varphi\mathfrak{F} = -\varkappa^2\frac{DX}{4\pi}\sin\vartheta\frac{d\psi}{dr}.$$

Die einzig vorhandene φ-Komponente der Wirbelstärke $\mathfrak{w}$ muß also der Gleichung genügen

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\mathfrak{w}_\varphi + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\,\mathfrak{w}_\varphi = \\ = -\varkappa^2\frac{DX}{4\pi\eta}\sin\vartheta\frac{d\psi}{dr}.\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Setzt man nun $\mathfrak{w}_\varphi$ proportional $\sin\vartheta$ und beachtet die Differentialgleichung, der ψ genügt, so erhält man ohne weiteres die Lösung

$$\mathfrak{w}_\varphi = \left(C_1 r + \frac{D_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta, \tag{28}$$

wobei C_1 und D_1 noch zu bestimmende Konstanten bedeuten.

Die beiden Resultate (24) für den Druck und (28) für die Wirbelstärke sind erhalten worden an Hand der Grundgleichungen (22), nachdem diese in geeigneter Weise (durch div- und rot-Bildung) differenziert wurden. Es müssen daher nunmehr $\mathfrak{w}_\varphi$ und p in die undifferenzierte Grundgleichung eingetragen werden, um zu sehen, ob die Angaben miteinander verträglich sind, bzw. welche Beziehungen zwischen den Konstanten A_0, B_0, A_1, B_1, C_1, D_1 bestehen müssen, damit das der Fall ist.

Die Gleichung

$$\eta\,\text{rot rot}\,\mathfrak{v} = -\text{grad}\,p + \mathfrak{F} =$$
$$= -\text{grad}\,p - \frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\varkappa^2\psi$$

zerfällt in 3 Komponentengleichungen für die r-, die ϑ-, und die φ-Richtung. Man stellt fest, daß die dritte auf die φ-Richtung sich beziehende Gleichung die Form $0 = 0$ annimmt, dem Umstande entsprechend, daß $\mathfrak{E}$ nur die Komponenten $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{E}_\vartheta$ besitzt. Die zwei ersten Gleichungen lauten

$$\left.\begin{aligned}&\left(2\eta C_1 + 2\eta\frac{D_1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi}\frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta = \\ &= \frac{B_0}{r^2} + \left(-A_1 + \frac{2B_1}{r^3} + \right. \\ &\left. + \frac{DX}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dr^2}\right)\cos\vartheta - \frac{DX}{4\pi}\varkappa^2\psi\cos\vartheta, \\ &\left(-2\eta C_1 + \eta\frac{D_1}{r^3} + \frac{DX}{4\pi}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta = \\ &= \left(A_1 + \frac{B_1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi}\frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta + \\ &+ \frac{DX}{4\pi}\varkappa^2\psi\sin\vartheta.\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Man schließt also

$$B_0 = 0, \quad A_1 + 2\eta C_1 = 0, \quad B_1 - \eta D_1 = 0,$$

oder

$$B_0 = 0, \quad C_1 = -\frac{A_1}{2\eta}, \quad D_1 = \frac{B_1}{\eta}, \tag{30}$$

während die mit X behafteten Glieder sich in der Tat gegenseitig fortheben mit Rücksicht auf die für ψ geltende Differentialgleichung. Zusammenfassend wird also nach (24) und (28) unter Benützung von (30)

$$\left.\begin{aligned} p &= A_0 + \left(A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right)\cos\vartheta, \\ \mathfrak{w}_r &= 0, \\ \mathfrak{w}_\vartheta &= 0, \\ \mathfrak{w}_\varphi &= \left(-\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Es erübrigt nun noch von dem für die Wirbelstärke $\mathfrak{w} = \operatorname{rot}\mathfrak{v}$ erhaltenen Ausdruck auf die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ selber zurückzuschließen, natürlich unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung $\operatorname{div}\mathfrak{v} = 0$. Explizite lauten die beiden in Betracht kommenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{w}_\varphi &= \operatorname{rot}_\varphi \mathfrak{v} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r\mathfrak{v}_\vartheta - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\mathfrak{v}_r = \\ &= \left(-\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}\right)\sin\vartheta, \\ \operatorname{div}\mathfrak{v} &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2\mathfrak{v}_r + \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\,\mathfrak{v}_\vartheta = 0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Setzt man nunmehr

$$\mathfrak{v}_r = R_1\cos\vartheta, \qquad \mathfrak{v}_\vartheta = R_2\sin\vartheta, \tag{33}$$

wobei R_1 und R_2 zwei noch zu bestimmende Funktionen von r allein bedeuten, dann kommt statt (32)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{r}\frac{d}{dr} r R_2 + \frac{R_1}{r} &= -\frac{A_1}{2\eta} r + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{d\psi}{dr}, \\ \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr} r^2 R_1 + 2\frac{R_2}{r} &= 0. \end{aligned}\right|$$

Indem man aber $r^2 R_1$ und $r R_2$ als gesuchte Funktionen ansieht, kann man dieses System auch durch das folgende ersetzen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2}{dr^2}(r^2 R_1) - \frac{2}{r^2}(r^2 R_1) = \\ &= \frac{A_1}{\eta} r^2 - \frac{2 B_1}{\eta}\frac{1}{r} + \frac{DX}{2\pi\eta} r\frac{d\psi}{dr}, \\ &(r R_2) + \frac{1}{2}\frac{d}{dr}(r^2 R_1) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Die dem rechten Gliede entsprechende Lösung der ersten Gleichung von (33) hat die Form

$$r^2 R_1 = \frac{A_1}{\eta}\frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2} r\frac{d\psi}{dr},$$

die Richtigkeit des letzten mit X proportionalen Gliedes folgt ohne Mühe mit Rücksicht auf die Differentialgleichung, welche ψ befriedigt. Zu diesem Resultat kann noch eine Lösung der homogenen Gleichung hinzugefügt werden, so daß man im ganzen erhält:

$$r^2 R_1 = \frac{A_1}{\eta}\frac{r^4}{10} + \frac{B_1}{\eta} r + A_3 r^2 + B_3\frac{1}{r} + \\ + \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2} r\frac{d\psi}{dr}$$

unter Einführung der zwei neuen Konstanten A_3 und B_3. Die zweite Gleichung von (33) liefert sofort

$$r R_2 = -\frac{A_1}{2\eta}\frac{2}{5} r^3 - \frac{B_1}{2\eta} - A_3 r + \\ + \frac{B_3}{2}\frac{1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{d}{dr} r\frac{d\psi}{dr}.$$

Berücksichtigt man nun die Formulierung des Ansatzes (33) und entnimmt p aus (31), so hat sich schließlich folgende den hydrodynamischen Gleichungen genügende Geschwindigkeits- und Druckverteilung ergeben

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{v}_r &= \left[\frac{A_1}{\eta}\frac{r^2}{10} + \frac{B_1}{\eta}\frac{1}{r} + A_3 + \right. \\ &\quad \left. + B_3\frac{1}{r^3} + \frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr}\right]\cos\vartheta \\ \mathfrak{v}_\vartheta &= \left[-\frac{A_1}{\eta}\frac{r^2}{5} - \frac{B_1}{2\eta}\frac{1}{r} - A_3 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{B_3}{2}\frac{1}{r^3} - \frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr} r\frac{d\varphi}{dr}\right]\sin\vartheta, \\ \mathfrak{v}_\varphi &= 0 \\ p &= A_0 + \left[A_1 r + \frac{B_1}{r^2} - \frac{DX}{4\pi}\frac{d\psi}{dr}\right]\cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

§ 8. Erfüllung der Grenzbedingungen. Übertragene Gesamtkraft.

Unserer Annahme nach soll die Geschwindigkeit in großer Entfernung parallel der x-Achse gerichtet sein und den Betrag $-v$ haben. Das bedeutet, daß $\mathfrak{v}_r$ und $\mathfrak{v}_\vartheta$ sich asymptotisch ergeben sollen zu

$$\mathfrak{v}_r = -v\cos\vartheta, \qquad \mathfrak{v}_\vartheta = v\sin\vartheta.$$

Der Vergleich mit (35) zeigt, daß demnach

$$A_1 = 0 \qquad \text{und} \qquad A_3 = -v$$

zu setzen ist. Nunmehr sind abgesehen von A_0, einer Konstanten, die nur für die absolute Bestimmung des Druckes maßgebend ist und deshalb ohne Beschränkung gleich 0 gesetzt werden darf, noch B_1 und B_3 beliebig wählbar. Sie werden bestimmt durch die Bedingung, daß an der Kugeloberfläche (Radius b) sowohl $\mathfrak{v}_r$, wie $\mathfrak{v}_\vartheta$ verschwinden müssen und ergeben sich also aus den beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{B_1}{\eta}\frac{2}{b}+B_3\left(\frac{2}{b}\right)^3=\\&\quad=v-\frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=b},\\&\frac{B_1}{\eta}\frac{2}{b}-B_3\left(\frac{2}{b}\right)^3=\\&\quad=2v-\frac{DX}{2\pi\eta\varkappa^2}\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=b}.\end{aligned}\right\}\quad(36)$$

Man findet unter Berücksichtigung der Differentialgleichung für ψ:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{B_1}{\eta}\frac{2}{b}=+\frac{3}{2}v-\frac{DX}{4\pi\eta}(\psi)_{r=b}\\&B_3\left(\frac{2}{b}\right)^3=-\frac{1}{2}v+\frac{DX}{4\pi\eta}\left(\frac{d^2\psi}{d(\varkappa r)^2}\right)_{r=b}.\end{aligned}\right\}\quad(36')$$

Damit sind die gesamten verfügbaren Konstanten bestimmt, und es können nunmehr die Spannungen berechnet werden, welche durch irgendein Flächenelement hindurch übertragen werden. Die auf die Kugel übertragene Kraft wird in der x-Richtung gerichtet sein, sie wird übertragen durch die Oberflächenelemente der Kugel, deren Normale stets r ist. Wir suchen deshalb die Spannungskomponenten, welche nach der üblichen Bezeichnungsweise mit p_{rx} bezeichnet werden.

Es ist

$$p_{rx}=p_{xx}\frac{x}{r}+p_{yx}\frac{y}{r}+p_{zx}\frac{z}{r};$$

weiter ist

$$p_{xx}=-p+2\eta\frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial x},$$

$$p_{yx}=\eta\left(\frac{\partial\mathfrak{v}_y}{\partial x}+\frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial y}\right),$$

$$p_{zx}=\eta\left(\frac{\partial\mathfrak{v}_z}{\partial x}+\frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial z}\right);$$

und schließlich

$$\mathfrak{v}_x=\mathfrak{v}_r\cos\vartheta-\mathfrak{v}_\vartheta\sin\vartheta,$$

$$\mathfrak{v}_y=(\mathfrak{v}_r\sin\vartheta+\mathfrak{v}_\vartheta\cos\vartheta)\cos\varphi,$$

$$\mathfrak{v}_z=(\mathfrak{v}_r\sin\vartheta+\mathfrak{v}_\vartheta\cos\vartheta)\sin\varphi.$$

Man kann also mit Hilfe einer etwas längeren aber elementaren Rechnung p_{rx} auf Grund der in (35) für $\mathfrak{v}$ und p angegebenen Ausdrücke bestimmen. So ergibt sich mit $A_0=0$ und Mitbenutzung der Differentialgleichung für ψ:

$$\left.\begin{aligned}p_{rx}=&\Bigg[\left(B_3\frac{3}{r^4}+\frac{DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\frac{d^3\psi}{dr^3}\right)-\\&-\Bigg(\frac{B_1}{\eta}\frac{3}{r^2}+B_3\frac{9}{r^4}-\frac{6DX}{4\pi\eta\varkappa^2}\Bigg(\frac{1}{r}\frac{d^2\psi}{dr^2}-\\&-\frac{1}{r^2}\frac{d\psi}{dr}\Bigg)\Bigg)\cos^2\vartheta\Bigg].\end{aligned}\right\}\quad(37)$$

Die auf eine Kugel vom Radius r übertragene Kraft in der x-Richtung folgt durch Integration von p_{rx} über die Kugeloberfläche mit dem Flächenelement $d\sigma$ und liefert

$$\int p_{rx}d\sigma=4\pi\eta\left[-\frac{B_1}{\eta}+\frac{DX}{4\pi\eta}r^2\frac{d\psi}{dr}\right].\quad(38)$$

Jetzt kann der Wert der Konstanten B_1 aus (36') eingetragen und $r=b$ gesetzt werden. Man findet so

$$\int p_{rx}d\sigma=-6\pi\eta vb+DXb\left[\frac{d}{dr}(r\psi)\right]_{r=b}.\quad(38')$$

Schließlich kann nun noch der früher bestimmte Ausdruck für das Potential ψ um ein Ion mit der Ladung e_j:

$$\psi=\frac{e_j}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

welcher für kleine Konzentrationen richtig ist, benutzt werden zur endgültigen Ausrechnung. So ergibt sich für die auf das Ion vom Radius b in der x-Richtung übertragene Kraft K_x:

$$K_x=-6\pi\eta vb-e_jX\varkappa b.\quad(39)$$

Man sieht somit, wie zu der Stokesschen Kraft

$$6\pi\eta vb$$

eine von der Elektrophorese herrührende Zusatzkraft auftritt, welche mit zunehmendem $\varkappa$, d. h. zunehmender Konzentration ebenfalls zunimmt. Das Verhältnis dieser Zusatzkraft zu der im reinen Lösungsmittel an dem Ion angreifenden Kraft e_jX beträgt

$$\varkappa b,$$

ist also gleich dem Verhältnis vom Ionenradius zur mittleren Dicke der Ionenatmosphäre. Für eine wässerige Lösung von einem ein-einwertigen Salze z. B. fanden wir früher

$$\varkappa=0{,}326\cdot10^8\sqrt{\gamma},$$

wobei γ die Konzentration in Mol pro Liter ist, somit kann in diesem Falle jenes Verhältnis berechnet werden zu

$$\varkappa b=0{,}326\cdot10^8 b\sqrt{\gamma}$$

und da b von der Ordnung 10^{-8} cm ist, so sieht man, daß auch die elektrophoretischen Kräfte, wie die früheren Ionenkräfte schon bei kleinen Konzentrationen ins Gewicht fallen. In dem Umstande, daß beide Kräfte der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional sind (sofern man sich auf den Grenzfall kleiner Konzentrationen beschränkt) hat man den Grund zu sehen, warum auch bei der Leitfähigkeit jene zweite Wurzel eine Rolle spielt. Daß aber die Kräfte jene Proportionalität zeigen, beruht darauf, daß die Dicke der Ionenatmosphäre der zweiten Wurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist und dieses schließlich war eine Folge des quadratischen Abstandsgesetzes von Coulomb, das die gegenseitige Kraftwirkung der Ionen regelt.

C. Leitfähigkeit.

§ 9. Der Leitfähigkeitskoeffizient.

Die äußere Feldstärke X wirke in der x-Richtung auf ein Ion mit der Ladung e_j. Dieses ist enthalten in einer Lösung, in welcher jedes cm^3

$$n_1, \dots \quad n_i, \dots \quad n_s$$

Ionen[1]) enthält mit den Ladungen

$$e_1, \dots \quad e_i, \dots \quad e_s.$$

Infolge der endlichen Relaxationszeit, welche die bei dem Transport des Ions stets neu zu bildende Ionenatmosphäre beansprucht, kommt zu der Kraft $e_j X$ nach (18) der Betrag

$$-\frac{\omega_j \varkappa}{6} \frac{e_j^2}{D}$$

hinzu. Die Gesamtkraft

$$e_j X - \frac{\omega_j \varkappa}{6} \frac{e_j^2}{D} \tag{40}$$

sucht das Ion in Bewegung zu setzen und verursacht eine solche Geschwindigkeit, daß der gesamten Reibungskraft das Gleichgewicht gehalten wird. Die gesamte Reibungskraft aber ist infolge elektrophoretischer Wirkungen größer als die nach der Stokesschen Formel zu berechnende, und zwar ist sie nach (39) gleich

$$-6\pi\eta b_j v_j - e_j X \varkappa b_j, \tag{41}$$

wenn die Geschwindigkeit des Ions jetzt mit v_j und sein Radius mit b_j bezeichnet wird. Sie bestimmt sich aus der Bedingung, daß die Gesamtkraft Null ist, d. h. also aus der Gleichung

$$e_j X - \frac{\omega_j \varkappa}{6} \frac{e_j^2}{D} - 6\pi\eta b_j v_j - e_j X \varkappa b_j = 0. \tag{42}$$

Dabei ist nach Abschnitt A die Größe ω_j eine Abkürzung für

$$\omega_j = \frac{\varrho v_j}{kT},$$

es ist weiter die mittlere Reibungskonstante ϱ aus den einzelnen Reibungskonstanten ϱ_i zusammengesetzt nach der Formel

$$\varrho = \frac{\Sigma n_i e_i^2 \varrho_i}{\Sigma n_i e_i^2}, \tag{43}$$

während schließlich $\varkappa$ die frühere Bedeutung hat, wonach

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \Sigma n_i e_i^2. \tag{44}$$

Für unendliche kleine Konzentration wird $\varkappa = 0$, dann wäre also

$$e_j X - 6\pi\eta b_j v_j = 0,$$

so daß die Geschwindigkeit zu berechnen ist nach der üblichen Gleichung, in der wegen der eingeführten Bedeutung von ϱ_j

$$6\pi\eta b_j = \varrho_j$$

gesetzt werden kann. Berücksichtigt man dies, so folgt aus (42) in zweiter Näherung, d. h. für endliche Konzentrationen

$$v_j = \frac{e_j X}{\varrho_j} \left[1 - \frac{\varrho}{\varrho_j} \frac{e_j^2 \varkappa}{6DkT} - b_j \varkappa \right]. \tag{45}$$

Nun ist aber bekanntlich die spezifische Leitfähigkeit λ (im elektrostatischen System) bestimmt durch die Formel

$$\lambda = \frac{1}{X} \Sigma n_j e_j v_j,$$

unter Benutzung von (45) folgt also:

$$\lambda = \Sigma \frac{n_j e_j^2}{\varrho_j} - \varkappa \left[\Sigma \frac{n_j e_j^4}{6DkT} \frac{\varrho}{\varrho_j^2} + \Sigma \frac{n_j e_j^3}{\varrho_j} b_j \right]. \tag{46}$$

Die spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sei λ_0 genannt, dann ist

$$\lambda_0 = \Sigma \frac{n_j e_j^2}{\varrho_j}.$$

Weiter werde der Leitfähigkeitskoeffizient f_λ definiert durch den Ansatz

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = f_\lambda,$$

so daß er wie üblich die relative Änderung der Leitfähigkeit bei zunehmender Konzentration mißt. Berücksichtigt man dann die Definitionsgleichungen (43) und (44) für das mittlere ϱ und für $\varkappa$ und schreibt für den Summationsindex durchweg i statt j, dann folgt

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi}{DkT} \Sigma n_i e_i^2} \left[\frac{\Sigma n_i e_i^2 \varrho_i}{\Sigma n_i e_i^2} \frac{\Sigma \frac{n_i e_i^4}{6DkT} \frac{1}{\varrho_i^2}}{\Sigma \frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}} + \frac{\Sigma \frac{n_i e_i^3}{\varrho_i} b_i}{\Sigma \frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}} \right]. \tag{47}$$

In (47) ist noch keine Voraussetzung gemacht über die besondere Art der gelösten Stoffe, die Formel ist also z. B. auch auf Gemische anwendbar. Nun liegt aber vielfach der Fall vor, daß von einem einzelnen Salz n Moleküle im ccm gelöst sind. Wenn weiter jedes dieser Moleküle zerfällt in

$$\nu_1, \dots \quad \nu_i, \dots \quad \nu_s$$

Ionen mit den Wertigkeiten

$$z_1, \dots \quad z_i, \dots \quad z_s,$$

und die Ladung eines Elektrons mit ε bezeichnet wird, so nimmt in diesem Spezialfalle (47) die Form an

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \nu n} \left[\frac{\varepsilon^2}{6DkT} w_1 + b w_2 \right]. \tag{48}$$

1) Im Abschnitt A haben wir dieselben Größen mit $\bar{n}_i$ bezeichnet; im folgenden können wir aber ohne Zweideutigkeit den Strich fortlassen.

Dabei ist

$$\nu = \Sigma \nu_i \qquad (48')$$

gesetzt, bedeutet also die Gesamtzahl der Ionen, in welche ein Molekül zerfällt, während w_1 und w_2 Zahlen sind, welche wir als Wertigkeitsfaktoren bezeichnen wollen, definiert durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \varrho_i}{\sqrt{\nu \Sigma \nu_i z_i^2}} \cdot \frac{\Sigma \frac{\nu_i z_i^4}{\varrho_i^2}}{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}, \\ w_2 &= \sqrt{\frac{\nu_i z_i^2}{\nu}}. \end{aligned}\right\} \qquad (48'')$$

Außerdem ist an Stelle der Ionendurchmesser b_i ein mittlerer Durchmesser b eingeführt mittels der Definitionsformel

$$b = \frac{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i} b_i}{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}. \qquad (48''')$$

§ 10. Diskussion des Leitfähigkeitskoeffizienten.

Nach (48) ist $1 - f_\lambda$ proportional $\sqrt{n}$, d. h. proportional der zweiten Wurzel aus der Konzentration. Die Theorie bestätigt also das schon in der Einleitung hervorgehobene Kohlrauschsche Gesetz.

Zweitens zeigt (48), daß $1 - f_\lambda$ mit der Dielektrizitätskonstante D des Lösungsmittels verknüpft ist. Die Abhängigkeit ist keine ganz einfache, da der Ausdruck von $1 - f_\lambda$ sich aus zwei Summanden zusammensetzt, von denen der eine proportional $D^{-3/2}$ und der andere proportional $D^{-1/2}$ ist. Hier können wir nur feststellen, daß die Theorie bei gegebener Konzentration um so größere Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit verlangt, je kleiner die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Das aber steht qualitativ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befunde von Walden, dessen Regel aber erst im Abschnitte D eingehender besprochen wird.

Hat man wässerige Lösungen und bezieht sich auf 18° C, dann ist nach der Drudeschen Formel[1]) allgemein (t = Temperatur ° C)

$$D = 88{,}23 - 0{,}4044\, t + 0{,}001035\, t^2,$$

aus welcher für 18° C folgt

$$D = 81{,}29.$$

Setzt man weiter $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$, $T = 291$, und nennt man die Konzentration des Salzes in Mol/Liter γ, so daß

$$n = 6{,}06 \cdot 10^{20} \gamma$$

dann können die Faktoren in (48) berechnet werden und man erhält für wässerige Lösungen:

$$1 - f_\lambda = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8\, b w_2] \sqrt{\nu\gamma}. \qquad (49)$$

Es ist nun interessant, den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ zu vergleichen mit dem früher gefundenen osmotischen Koeffizienten f_0. Bezogen auf Wasser von 18° C findet man nach den früheren Angaben

$$1 - f_0 = 0{,}278\, w \sqrt{\nu\gamma}, \qquad (50)$$

wobei der für den osmotischen Koeffizienten maßgebende Wertigkeitsfaktor sich ergab zu

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}\right)^{3/2}. \qquad (50')$$

Man sieht also, daß tatsächlich zwischen f_λ und f_0 ein Zusammenhang besteht, aber derselbe ist nicht einfach und vor allem besteht keine Möglichkeit aus f_λ anders als der Größenordnung nach auf f_0 zu schließen. Die zwei Gründe, welche das verhindern, bestehen darin, daß erstens der Wertigkeitsfaktor w in f_0 tatsächlich mit Hilfe der Wertigkeiten allein bestimmt werden kann, während der Wertigkeitsfaktor w_1 in f_λ nach (48'') noch die Verhältnisse der Beweglichkeiten enthält. Zweitens ist, wie z. B. (49) zeigt, zur Berechnung von f_λ noch die Kenntnis des mittleren Ionendurchmessers b nötig, was dann, wenn man etwa die aus der Stokesschen Formel zu schließende Beziehung

$$\varrho_i = 6\pi\eta b_i$$

für richtig ansieht, wieder darauf hinaus läuft, daß auch für die Berechnung des zweiten Gliedes in f_λ die Beweglichkeiten maßgebend sind. Wir glauben, daß es übrigens vom physikalischen Standpunkte aus von vornherein naheliegend ist, die gegenteilige Behauptung von Ghosh, wonach f_0 und f_λ sich gegenseitig in ihrer Größe ohne weiteres bedingen, für unwahrscheinlich zu halten.

Der charakteristische Unterschied zwischen dem Verhalten von f_0 und f_λ kann auch folgendermaßen beleuchtet werden. Da der Ausdruck für f_0 nur die Zerfallszahlen ν_i und die Wertigkeiten z_i enthält, müssen alle Salze, welche ähnlich zerfallen, in der Grenze für kleine Konzentrationen dieselben Abweichungen vom klassisch berechneten osmotischen Druck ergeben. Dagegen müssen, da f_λ außerdem noch die Beweglichkeiten enthält, die Abweichungen der Leitfähigkeit von ihrem Grenzwerte, selbst in der Grenze für kleine Konzentrationen und bei ähnlich zerfallenden Salzen, noch individuelle Unterschiede aufweisen. Im Abschnitte D werden wir an Hand der experimentellen Daten zeigen können, daß dem in der Tat so ist und die gegenteilige Behauptung der Ghoshschen Theorie sich praktisch ebenfalls nicht bewahrheitet.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9, 61, 1896.

Es seien jetzt noch einige Daten für die Wertigkeitsfaktoren w_1 und w_2 zusammengestellt, und zwar für die 3 Salztypen KCl, K_2SO_4 und $MgSO_4$. Die folgende Tabelle I enthält die Angaben für w_2.

Tabelle I.

Salztypus	w_2
KCl	$\sqrt{1} = 1$
K_2SO_4 . . .	$\sqrt{2} = 1{,}414$
$MgSO_4$ . . .	$\sqrt{4} = 2$

Der Wertigkeitsfaktor w_1 ist noch eine Funktion der Beweglichkeiten und zwar enthält er, wie sofort ersichtlich, nur ihre Verhältnisse.

a) Für ein-einwertige Salze (vom Typus KCl) wird

$$w_1 = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \frac{\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}}. \qquad (51)$$

Setzt man noch

$$\sigma_1 = \frac{\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}, \quad \sigma_2 = \frac{\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}, \qquad (52)$$

so daß

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 1$$

und die σ reine Zahlen sind, dann wird

$$w_1 = \frac{1}{2} \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1 \sigma_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right). \qquad (53)$$

Bei gleichen Reibungskonstanten ist $\sigma_1 = \sigma_2$ und w_1 wird gleich 1. Sind die Reibungskonstanten verschieden, dann ist $w_1 > 1$. Je verschiedener die Beweglichkeiten sind, um so größer wird also das erste Glied in $1 - f_\lambda$. Über die Werte von w_1 bei verschiedenen Verhältnissen σ orientiert Tabelle II für ein-einwertige Salze.

Tabelle II.
Typus KCl.

σ_1	σ_2	w_1
0,1	0,9	4,55
0,2	0,8	2,12
0,3	0,7	1,38
0,4	0,6	1,08
0,5	0,5	1
0,6	0,4	1 08
0,7	0,3	1,38
0,8	0,2	2,12
0,9	0,1	4,55

Das Minimum wird erreicht für $\varrho_1 = \varrho_2$.

b) Für zwei-einwertige Salze (vom Typus K_2SO_4) ergibt sich in ähnlicher Weise

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{2\varrho_1 + 4\varrho_2}{3\sqrt{2}} \frac{\frac{2}{\varrho_1^2} + \frac{16}{\varrho_2^2}}{\frac{2}{\varrho_1} + \frac{4}{\varrho_2}} = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\sigma_1 + 2\sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}\left(8\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (53')$$

Dabei bezieht sich der Index 1 auf das einwertige, der Index 2 auf das zweiwertige Ion. Über die Zahlenwerte orientiert Tabelle III.

Tabelle III.
Typus K_2SO_4.

σ_1	σ_2	w_1
0,1	0,9	8,05
0,2	0,8	4,24
0,3	0,7	3,55
0,4	0,6	3,68
0,5	0,5	4,24
0,6	0,4	5,22
0,7	0,3	6,87
0,8	0,2	10,1
0,9	0,1	18,8

Das Minimum mit $w_1 = 3{,}53$ ist erreicht bei $\varrho_1 = 0{,}48\,\varrho_2$.

c) Schließlich gilt für zwei-zweiwertige Salze (Typus $MgSO_4$) die Formel:

$$w_1 = 4(\varrho_1 + \varrho_2) \frac{\frac{1}{\varrho_1^2} + \frac{1}{\varrho_2^2}}{\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}} = 4\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right), \qquad (53'')$$

so daß in diesem Falle die Beträge für den Wertigkeitsfaktor einfach jeweilig das 8 fache der in Tabelle II angegebenen Zahlen sind. Die Minimalwerte der Wertigkeitsfaktoren w_1 betragen demnach für die drei genannten Salztypen 1, 3,53 und 8.

Die theoretisch geforderte starke Zunahme von $1 - f_\lambda$ mit steigender Wertigkeit ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem Befunde, daß bei gleicher Äquivalentkonzentration die Abweichungen von der Grenzleitfähigkeit um so größer sind, je größer die Wertigkeit der gelösten Ionen ist.

D. Vergleich mit der Erfahrung.

§ 11. Wässerige Lösungen ein-einwertiger Salze.

Bei den ein-einwertigen Salzen liegt zur Prüfung des Grenzgesetzes ein verhältnismäßig großes und sorgfältig untersuchtes Material vor, das wir der langjährigen Arbeit von Kohlrausch verdanken. Bekanntlich war es dieses Material,

auf Grund dessen Kohlrausch sein Gesetz erschloß[1]), wonach $1 - f_\lambda \sim \sqrt{\gamma}$.

Sehr eindringlich wird das Kohlrauschsche Gesetz demonstriert durch die bekannte auch in dem Buche von Kohlrausch und Holborn abgedruckte Figur, in der die Äquivalentleitfähigkeit aufgetragen ist als Funktion der zweiten Wurzel aus der Konzentration. Es ist daher ganz unnötig, hierzu etwas anderes zu bemerken, als daß durch die vorstehenden Entwicklungen das Gesetz nunmehr auch theoretisch begründet sein dürfte. Was aber darüber hinaus interessieren muß, ist der Zahlenwert der Proportionalitätskonstante.

Wir werden im Folgenden stets mit der sogenannten Molekularleitfähigkeit und nicht mit der Äquivalentleitfähigkeit rechnen. Erstere sei definiert als Quotient der spezifischen Leitfähigkeit λ und der im Kubikzentimeter gelösten Anzahl Mole $\gamma/_{1000}$. Für ein-einwertige Salze sind übrigens Molekularleitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit gleich. Wir setzten zur Definition des Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ:

$$\lambda = \lambda_0 f_\lambda,$$

wobei λ_0 diejenige Leitfähigkeit war, welche die Lösung zeigen würde, falls die Ionen sich so bewegen würden, wie sie das bei unendlich großer Verdünnung tun. Es war daher allgemein

$$\lambda_0 = \sum \frac{n_i e_i^2}{\varrho_i}.$$

Sind von einem Salz im Kubikzentimeter n-Moleküle gelöst, von denen jedes auseinanderfällt in

$$\nu_1, \ldots \nu_i, \ldots \nu_s$$

Ionen mit den Wertigkeiten

$$z_1, \ldots z_i, \ldots z_s,$$

so ist also

$$\lambda_0 = n\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i},$$

wenn ε die Ladung des Elektrons ist. Nun ist

$$n = N \frac{\gamma}{1000},$$

wenn $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl bedeutet. Bezeichnen wir demnach die Molekularleitfähigkeit mit Λ, so ist

$$\Lambda = \frac{1000\,\lambda}{\gamma} = f_\lambda N \varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}; \qquad (54)$$

die Molekularleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung soll mit Λ_0 bezeichnet werden und ist gleich

$$\Lambda_0 = N\varepsilon^2 \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}. \qquad (54')$$

Nun ist es nicht gebräuchlich, Λ und Λ_0 wie in diesen Formeln in elektrostatischen Einheiten auszudrücken, man hat vielmehr die Einheit $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^2$ gewählt. In diesen praktischen Einheiten ausgedrückt, seien die Leitfähigkeiten mit $\overline{\Lambda}$ und $\overline{\Lambda}_0$ bezeichnet, dann ist

$$\overline{\Lambda} = \frac{\Lambda}{9 \cdot 10^{11}} \text{ und } \overline{\Lambda}_0 = \frac{\Lambda_0}{9 \cdot 10^{11}};$$

die Angaben der folgenden Tabellen beziehen sich durchweg auf diese praktischen Einheiten.

Das Wurzelgesetz ist nur ein Grenzgesetz, von dem die Abweichungen mit zunehmender Konzentration wachsen. Wir haben deshalb die von Kohlrausch angegebenen Werte von $\overline{\Lambda}$ genommen[1]) für die 6 kleinsten Konzentrationen, bei denen Messungen vorliegen, nämlich $\gamma = 0{,}0001$, 0,0002, 0,0005, 0,001, 0,002 und 0,005 und haben $\overline{\Lambda}$ dargestellt durch eine Formel

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha\sqrt{2\gamma} + \beta(2\gamma), \qquad (55)$$

wobei die Koeffizienten $\overline{\Lambda}_0$, α und β jeweilig nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Der Anschluß ist bei den ein-einwertigen Salzen ein sehr guter, wie aus folgender Tabelle, welche sich beispielsweise auf KCl-Lösungen bezieht, hervorgeht:

Tabelle IV.

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\overline{\Lambda}_{\text{ber.}}$	$\overline{\Lambda}_{\text{beob.}}$	Δ
0,0002	0,014142	129,09	129,07	— 0,02
0,0004	0,020000	128,75	128,77	+ 0,02
0,0010	0,031623	128,08	128,11	+ 0,03
0,0020	0,044721	127,34	127,34	0,00
0,0040	0,063246	126,32	126,31	— 0,01
0,0100	0,100000	124,39	124,41	+ 0,02
0,0200	0,14142	122,36	122,43	+ 0,07
0,0400	0,20000	119,75	119,96	+ 0,21
0,1000	0,31623	115,51	115,75	+ 0,24

Die erste und zweite Spalte enthalten 2γ und $\sqrt{2\gamma}$, die dritte die berechnete und die vierte die beobachtete Molekularleitfähigkeit, die letzte Spalte enthält die Differenz der beiden letztgenannten Werte. Die Tabelle ist durch einen horizontalen Strich in 2 Teile geteilt, das Gebiet unter dem Strich wurde bei der Berechnung der drei Koeffizienten $\overline{\Lambda}_0$, α und β nicht benutzt. Die Formel, welche sich nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab und welche den Werten $\overline{\Lambda}_{\text{ber.}}$ zugrunde liegt, lautet:

$$\overline{\Lambda} = 129{,}93 - 59{,}94\sqrt{2\gamma} + 45{,}3\,(2\gamma).$$

Die folgende Tabelle V enthält in der ersten Spalte die chemische Formel der 18 in dieser Weise durchgerechneten Salze. In der zweiten,

1) F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandl. II, S. 1127 ff. Leipzig 1911 (Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 333 ff., 1907).

1) F. Kohlrausch, Ges. Abh. II, 943, 1266; Berl. Ber. 1900 (I), 581; 1900 (II), 1002.

dritten und vierten Spalte stehen die so gefundenen Werte von $\overline{\Lambda}_0$, α und β. Die fünfte Spalte enthält das Verhältnis $\alpha/\overline{\Lambda}_0$. Die Werte gelten für eine Temperatur von 18° C.

Tabelle V.

Salz	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0{,}278\, w_1$	$10^8 b$
$LiCl$ . .	98,93	57,35	71,4	0,580	0,342	1,02
$LiJO_3$.	67,35	48,33	36,6	0,718	0,278	1,89
$LiNO_3$.	95,24	56,27	71,5	0,591	6,332	1,11
NaF . .	90,05	50,42	23,1	0,557	0,278	1,20
$NaCl$ . .	108,89	54,69	34,9	0,502	0,301	0,85
$NaJO_3$.	77,42	51,39	34,2	0,664	0,286	1,62
$NaNO_3$	105,34	58,27	52,7	0,553	0,295	1,11
KF . . .	111,29	55,88	44,9	0,502	0,292	0,90
KCl . . .	129,93	59,94	45,3	0,461	0,278	0,79
KBr . .	132,04	62,17	55,9	0,471	0,278	0,83
KJ . . .	130,52	51,53	— 16,6	0,395	0,278	0,50
KJO_3 . .	98,41	54,18	19,6	0,551	0,338	0,92
$KClO_3$.	119,47	58,16	14,4	0,487	0,281	0,88
KNO_3 .	126,46	65,67	59,3	0,519	0,278	1,04
$KCNS$.	121,04	54,10	10,9	0,445	0,281	0,71
$CsCl$ . .	133,08	53,75	— 26,4	0,404	0,278	0,54
$AgNO_3$.	115,82	62,35	43,2	0,558	0,281	1,19
$TlNO_3$.	127,55	63,40	— 14,1	0,497	0,279	0,94

Es ist noch von Interesse, die Kohlrauschschen Messungen mit denen eines andern Beobachters zu vergleichen. Zu diesem Zwecke ist Fig. 4 entworfen. Sie enthält als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ aufgetragen erstens die von Kohlrausch beobachteten Leitfähigkeiten von KCl-Lösungen als Kreise, sowie die Grenzgerade der Tabelle V:

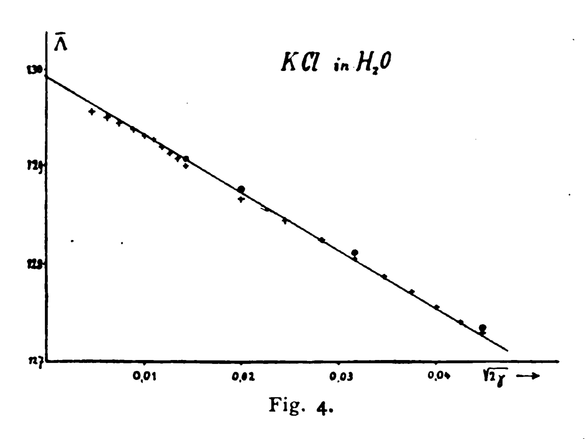


Fig. 4.

$$\overline{\Lambda} = 129{,}93 - 59{,}94 \sqrt{2\gamma}.$$

Außerdem aber sind Beobachtungen von Weiland[1]), welche sich über den Konzentrationsbereich $\gamma = 10^{-5}$ bis $\gamma = 10^{-3}$ erstrecken, als Kreuze eingetragen. Man hat wohl den Eindruck, daß die Kohlrauschschen Werte ausgezeichnet bestimmt sind.

Von besonderem Interesse ist für uns das Verhältnis $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ der fünften Spalte. Nach der Definition von f_λ ist nämlich

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\overline{\Lambda}_0} \sqrt{2\gamma}.$$

Die Tabelle zeigt nun, wie $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ schwankt zwischen 0,395 für KJ und 0,718 für $LiJO_3$, es kann also keine Rede davon sein, daß das Grenzgesetz für alle ein-einwertigen Salze das gleiche ist, wie das etwa nach der Ghoshschen Theorie zu erwarten wäre. Nach der hier vorliegenden Theorie soll gemäß (49) die Beziehung bestehen:

$$1 - f_\lambda = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8 b] \sqrt{2\gamma},$$

wobei w_2 nach Tabelle I gleich 1 gesetzt wurde, der Wertigkeitsfaktor w_1 aber nach (51) oder (53) zu berechnen ist und deshalb noch von dem Verhältnis der beiden Beweglichkeiten abhängt. Als Beweglichkeiten L_i definieren wir die auf ein Ion entfallenden Beiträge in (54′), so daß

$$L_i = N \varepsilon^2 \frac{z_i^2}{\varrho_i} \tag{56}$$

und damit

$$\Lambda_0 = \sum \nu_i L_i. \tag{57}$$

Im praktischen System gemessen, werden die Beweglichkeiten wieder mit $\overline{L}$ bezeichnet, so daß

$$\overline{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}}.$$

Nach (53) ist dann

$$w_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{L_2}{L_1} + \frac{L_1}{L_2}\right). \tag{58}$$

Wir hielten es für angezeigt, ein möglichst homogenes Material zu verwenden und haben deshalb die Beweglichkeiten an Hand der in Tabelle V angegebenen Werte der Grenzleitfähigkeit $\overline{\Lambda}_0$ neu berechnet. Es wurde das Verhältnis der Überführungszahlen[1]) von K und Cl zu 0,497 : 0,503 als absolut genau angenommen und dann die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen so berechnet, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen der mit Hilfe der Beweglichkeiten zu berechnenden Grenzleitfähigkeiten von den $\overline{\Lambda}_0$-Werten der Tabelle V ein Minimum wurde. So ergab sich

	Li	Na	K	Cs	Ag	Tl
$\overline{L}$ =	33,46	43,49	64,61	67,69	43,99	65,72

	F	Cl	Br	J	ClO_3	JO_3	NO_3	CNS
$\overline{L}$ =	46,62	65,39	67,43	65,91	54,86	33,87	61,83	56,43

Über die mit Hilfe dieser Beweglichkeiten zu

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 138, 1918.

1) F. Kohlrausch, Ges. Abhandl. II, 906; Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt 3, 156—227, 1900.

berechnenden $\overline{\Lambda}_0$-Werte gibt folgende Tabelle VI Aufschluß. In der letzten Spalte stehen jeweilig die Abweichungen Δ in Prozenten. Wenn die berechneten $\overline{\Lambda}_0$-Werte eingeklammert sind, so heißt das, daß im Salz ein Ion enthalten ist, das in der Tabelle nur einmal vorkommt, ein Δ-Wert ist dann der Natur der Sache nach nicht vorhanden.

Tabelle VI.

	$\overline{\Lambda}_{0\,\text{beob.}}$	$\overline{\Lambda}_{0\,\text{ber.}}$	Δ Proz.
$LiCl$	98,93	98,85	— 0,08
$LiJO_3$	67,35	67,33	— 0,03
$LiNO_3$	95,24	95,29	+ 0,05
NaF	90,05	90,11	+ 0,07
$NaCl$	108,89	108,88	— 0,01
$NaJO_3$	77,42	77,36	— 0,08
$NaNO_3$	105,34	105,32	— 0,02
KF	111,29	111,23	— 0,05
KCl	129,93	130,00	+ 0,05
KBr	132,04	(132,04)	—
KJ	130,52	(130,52)	—
KJO_3	98,41	98,48	+ 0,07
$KClO_3$	119,47	(119,47)	—
KNO_3	126,46	126,44	— 0,02
$KCNS$	121,04	(121,04)	—
$CsCl$	133,08	(133,08)	—
$AgNO_3$	115,82	(115,82)	—
$TlNO_3$	127,55	(127,55)	—

Was in der Tabelle mit $\overline{\Lambda}_{0\,\text{beob.}}$ bezeichnet ist, ist der Wert, welcher sich auf Grund der experimentellen Daten mit Hilfe von (55) ergab, während $\overline{\Lambda}_{0\,\text{ber.}}$ der Wert ist, der sich durch geeignete Addition (gemäß (57)) aus den oben angegebenen $\overline{L}$-Werten ergibt.

Nunmehr wurde nach (58) der Wertigkeitsfaktor w_1 für jedes einzelne Salz berechnet. Der erste Summand von $1 - f_\lambda$ ist wie oben angegeben gleich $0{,}278\, w_1$, die für diese Größe folgenden Zahlen sind in der 6. Spalte von Tabelle V eingetragen. Man sieht, daß diese stets kleiner sind als das experimentell bestimmte durch $\overline{\Lambda}_0$ dividierte Gefälle: $\alpha/\overline{\Lambda}_0$. Das heißt, der Ioneneffekt allein gibt nicht die ganze Verminderung der Leitfähigkeit, man wird den Defekt auf das zweite Glied in $1 - f_\lambda$ schieben, welches von der Elektrophorese herrührt. Geschieht das, so muß dieser Defekt gleich $0{,}233 \cdot 10^8 b$ sein und man erhält für $10^8 b$ die Werte, welche in Spalte 7 der Tabelle V eingetragen sind. Da die Elektrophorese mit Hilfe der gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen berechnet wurde, wird man auf diese Werte der Kugelradien kein allzu großes Gewicht legen. Es entspricht indessen der Erwartung, daß die b-Werte alle von der Größenordnung 10^{-8} cm sind.

Schließlich sei noch bemerkt, daß von den von Kohlrausch gemessenen Salzen die NH_4-Salze nicht berücksichtigt wurden, weil die Genauigkeit der Messungen eine geringere ist. Außerdem wurde TlF weggelassen, weil die experimentellen Werte ein Maximum zeigen, sich also nicht durch unsre Grenzformel darstellen lassen würden. Das Maximum findet sich mehr oder weniger ausgeprägt stets bei den Säuren und Basen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß jenes Maximum wenigstens in diesem Falle nicht der Wirklichkeit entspricht und Kohlrausch selbst ist dieser Ansicht. Eine starke Stütze für diese Auffassung liefern neuere Messungen von Kraus und Parker[1]), die HJO_3 untersuchten, und zwar in Gefäßen von Glas, Pyrexglas und Quarz und in dieser Reihenfolge das Maximum immer weniger ausgeprägt kommen sahen. Allerdings war es selbst in Quarzgefäßen nicht verschwunden, es scheint aber nach diesen Versuchen doch sehr zweifelhaft, ob die sehr schwierigen Messungen bei großen Verdünnungen schon als endgültig angesehen werden dürften.

§ 12. Wässerige Lösungen von Salzen mit mehrwertigen Ionen.

a) Ein-zweiwertige Salze.

Es werden wieder Messungen von Kohlrausch zugrunde gelegt, und zwar an 7 Salzen. Diskutiert wird die Molekularleitfähigkeit (in diesem Falle das Doppelte der Äquivalentfähigkeit) nach derselben Methode wie oben. Es wurde angesetzt

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha \sqrt{3\gamma} + \beta (3\gamma)$$

und aus den Beobachtungen bei $\gamma = 0{,}00005$, $\gamma = 0{,}0001$, $\gamma = 0{,}00025$, $\gamma = 0{,}0005$ und $\gamma = 0{,}0010$ die Koeffzienten $\overline{\Lambda}_0$, α und β für jedes Salz nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Ein Beispiel gibt Tabelle VII für den Fall des $Ba(NO_3)_2$, für welches sich die Formel ergab

$$\overline{\Lambda} = 233{,}90 - 262{,}23 \sqrt{3\gamma} - 187{,}0\,(3\gamma).$$

Tabelle VII.

3γ	$\sqrt{3\gamma}$	$\overline{\Lambda}_{\text{ber.}}$	$\overline{\Lambda}_{\text{beob.}}$	Δ
0,00015	0,012274	230,66	230,64	— 0,02
0,00030	0,017320	229,30	229,30	0,00
0,00075	0,027386	226,58	226,60	+ 0,02
0,00150	0,038730	223,46	223,44	— 0,02
0,00300	0,054772	218,98	219,00	+ 0,02
0,00750	0,086603	209,79	210,58	+ 0,79
0,01500	0,122474	198,87	201,92	+ 3,05
0,03000	0,173205	186,87	191,32	+ 4,45
0,07500	0,273861	148,06	173,02	+ 5,50

In der Tabelle ist ein horizontaler Strich

1) Ch. A. Kraus und H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2429, 1922.

gezogen; die Interpolationsformel bezieht sich auf das Gebiet oberhalb des Striches. Man sieht, wie die Zahlen in diesem Gebiete ganz gut dargestellt werden, außerhalb davon aber bald größere Abweichungen auftreten. Der steilere Verlauf der $\overline{\Lambda}$-Kurve gegenüber der für ein-einwertige Salze bringt es mit sich, daß die Sicherheit, womit auf α geschlossen werden kann, geringer wird. Außerdem hält Kohlrausch selber die Messungen für weniger zuverlässig als die an ein-einwertigen Salzen[1]). In diesem Zusammenhange dürfen wir vielleicht bemerken, daß wo, wie oben im Falle des $Ba(NO_3)_2$ der Koeffizient α mit 5 Ziffern angegeben ist, das nur dem Umstande zuzuschreiben ist, daß bei der Ausführung der Methode der kleinsten Quadrate die experimentellen Zahlen als absolut genau angesehen werden. Die fünfziffrige Angabe ist aber keineswegs als experimentell mit dieser Genauigkeit sichergestellt anzusehen.

Tabelle VIII enthält nunmehr in den ersten 4 Spalten die chemische Formel des Salzes und die Werte von $\overline{\Lambda}_0$, α und β, in der fünften Spalte ist weiter $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ (die Grenzneigung der Kurve dividiert durch $\overline{\Lambda}_0$) eingetragen. Die Angaben beziehen sich auf 18° C.

Tabelle VIII.

	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0{,}278\,w_1$	$10^8 b$
$Ba(NO_3)_2$	233,90	262,23	— 187,0	1,121	0,986	0,41
$Sr(NO_3)_2$	226,83	276,26	313,2	1,218	0,986	0,71
$CaCl_2$ . .	233,38	248,69	110,7	1,066	0,992	0,23
$Ca(NO_3)_2$	227,11	275,50	327,7	1,213	0,982	0,70
$MgCl_2$ . .	221,75	235,55	53,1	1,062	1,026	1,09
$Pb(NO_3)_2$	246,11	379,51	543	1,542	0,980	1,71
K_2SO_4 . .	264,46	229,04	— 1488	0,866	0,980	—

Experimentell wäre also in der Grenze für kleine Konzentrationen

$$1 - f_\lambda = \frac{\alpha}{\overline{\Lambda}_0} \sqrt{3\gamma},$$

theoretisch fanden wir die Gleichung (49):

$$1 - f_\lambda = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8 b\, w_2] \sqrt{3\gamma},$$

da hier $\nu = 3$ ist. Weiter wurde nach der allgemeinen Formel für w_1 in (53') für den speziellen Fall der ein-zweiwertigen Salze angegeben

$$w_1 = \frac{2\varrho_1 + 4\varrho_2}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{\dfrac{2}{\varrho_1^2} + \dfrac{16}{\varrho_2^2}}{\dfrac{2}{\varrho_1} + \dfrac{4}{\varrho_2}}.$$

Es wurden nun zunächst die Beweglichkeiten der Ionen Ba, Sr, Ca, Mg, Pb und SO_4 bestimmt aus den in Tabelle VIII angegebenen Grenzleitfähigkeiten $\overline{\Lambda}_0$ unter Heranziehung der in § 11 für NO_3 und Cl angegebenen Zahlen. Das Ion Ca kommt zweimal vor, aus $Ca(NO_3)_2$ findet man für seine Beweglichkeit $\overline{L} = 103{,}45$, aus $CaCl_2$ dagegen $\overline{L} = 102{,}60$, der Mittelwert dieser beiden Zahlen wurde als richtig angenommen. So folgt

Ba	Sr	Ca	Mg	Pb	SO_4
$\overline{L}$ = 100,24	103,17	103,03	90,97	122,45	135,21

Nach (56) ist nun

$$L_i = N\varepsilon^2 \frac{z_i^2}{\varrho_i}$$

und da

$$\overline{L}_i = \frac{L_i}{9 \cdot 10^{11}},$$

so kann zur Berechnung von w_1 einfach an Stelle von ϱ_i die Größe $z_i^2/\overline{L}_i$ substituiert werden. So wurde verfahren, damit w_1 berechnet und dann der Wert von $0{,}278\, w_1$ in die sechste Spalte von Tabelle VIII eingetragen. Für die Differenzen zwischen $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ und $0{,}278\, w_1$ wurde das elektrophoretische Glied verantwortlich gemacht und rückwärts der Radius $10^8 b$ berechnet. So entstanden die Zahlen der siebenten Spalte. In der Zeile für K_2SO_4 blieb der Wert für $10^8 b$ unausgefüllt. Es wäre hier $0{,}278\, w_1$ größer, als der aus den Experimenten gefolgerte Wert von $\alpha/\overline{\Lambda}_0$; es würde sich also hier rechnerisch ein negatives b ergeben, was keinen Sinn hat. Nun bemerkt man, daß der Koeffizient β für dieses Salz negativ ist und einen abnorm großen Wert bekommen hat. Das bedeutet, daß die experimentelle Kurve für die Leitfähigkeit stark gekrümmt ist, und zwar nach der entgegengesetzten Richtung, als das gewöhnlich gefunden wurde. Man darf daher wohl den Wert $\alpha/\overline{\Lambda}_0 = 0{,}866$ als wenig gesichert ansehen. Überhaupt treten negative Vorzeichen für β einige Male, sogar bei den ein-einwertigen Salzen auf. Es dürfte daher gut sein, die Genauigkeit der für die Neigung angegebenen Zahlen ebenfalls nicht zu überschätzen und die Angabe mit 3 Ziffern nicht als Maß der tatsächlichen Genauigkeit zu betrachten.

b) Zwei-zweiwertige Salze.

Berechnet wurden 4 verschiedene zwei-zweiwertige Salze, wieder nach Beobachtungen von Kohlrausch. Nicht allein sind die Beobachtungen weniger gut, auch die Bestimmung der Tangente ist wesentlich weniger sicher, da die Konzentrationen, bei denen beobachtet wurde, für diesen Fall der höheren Wertigkeit eigent-

1) F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandl. II, 1134 ff.; Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 333, 1907.

lich noch zu große sind. Es wurde gesetzt

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha\sqrt{2\gamma} + \beta(2\gamma),$$

und die 3 Koeffizienten bestimmt aus den Beobachtungen bei $\gamma = 0{,}00005$, $\gamma = 0{,}0001$, $\gamma = 0{,}00025$, $\gamma = 0{,}00050$ und $\gamma = 0{,}00100$. Die Resultate sind zusammengestellt in Tabelle IX.

Tabelle IX.

	$\overline{\Lambda}_0$	α	β	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$	$0{,}278\,w_1$	$10^8 b$
$MgSO_4$.	229,40	970,7	1067	4,23	2,42	3,8
$ZnSO_4$.	230,85	1065,1	1145	4,61	2,40	4,7
$CdSO_4$.	231,62	1200,5	1922	5,18	2,39	6,0
$CuSO_4$.	230,80	1082,6	684	4,69	2,40	4,9

Die großen Werte von b sind auffällig, es scheint uns aber vorderhand nicht genügend begründet, darauf weitere Schlüsse aufbauen zu wollen.

§ 13. Nichtwässerige Lösungsmittel.

Die nichtwässerigen Lösungsmittel sind deshalb interessant, weil man erwarten muß, daß die Leitfähigkeitskurve den Einfluß der Dielektrizitätskonstante zeigen wird. Bekanntlich verdanken wir es besonders den Arbeiten von Walden[1]), daß wir eine Übersicht über dieses Gebiet besitzen. Walden hat die Gesamterfahrung in zwei Sätzen formuliert. Nach dem ersten ist das Produkt $\overline{\Lambda}_0\eta = K_1$ konstant

$$\overline{\Lambda}_0\eta = K_1$$

und zwar soll dieses Gesetz umso besser stimmen, je größer die Ionen sind und je weniger das Lösungsmittel zur Assoziation neigt[2]). Diese Regel ist dann verständlich, wenn die Reibungskraft, welche die Ionen erfahren, nach den Gleichungen der Hydrodynamik im Sinne von Stokes berechnet werden darf und es ist klar, daß dieses umso besser zutrifft, je größer die Ionen sind. Da andrerseits die Neigung zur Assoziation offenbar verknüpft ist mit dem Vorhandensein permamenter elektrischer Momente der Moleküle des Lösungsmittels und diese im Sinne von Born eine Störung in der Stokesschen Strömung bedingen, ist auch jener Einfluß zu erwarten.

Die zweite Waldensche Regel lautet folgendermaßen. Betrachtet man Lösungen eines Salzes von gleicher Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln, so ist die Differenz $\overline{\Lambda}_0 - \overline{\Lambda}$ umgekehrt proportional dem Produkte der Dielektrizitätskonstanten D und der Reibungskonstanten η des Lösungsmittels

1) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **115**, 49, 1920. Vgl. auch die hier angegebenen früheren Arbeiten desselben Autors.

2) Wasser weicht bekanntlich am stärksten von dieser Regel ab.

$$\overline{\Lambda}_0 - \overline{\Lambda} = \frac{K_2}{D\eta}.$$

Durch Kombination der beiden Regeln folgt für den Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ:

$$1 - f_\lambda = \frac{\overline{\Lambda}_0 - \overline{\Lambda}}{\overline{\Lambda}_0} = \frac{K_2}{K_1}\frac{1}{D}.$$

Nach der vorstehenden Theorie ist (bei gegebener Konzentration) die Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante etwas anders. Gemäß (48) ist nämlich[1])

$$1 - f_\lambda = \frac{\text{const}}{D^{3/2}} + \frac{\text{const}}{D^{1/2}},$$

wobei das erste Glied von der Ionenwirkung und das zweite Glied von der Elektrophorese herrührt. Qualitativ macht die Theorie dieselbe Aussage wie die Waldensche Regel: mit zunehmender Dielektrizitätskonstante soll $1 - f_\lambda$ abnehmen. Um nun zu sehen, ob das theoretische Gesetz auch in den Zahlenkoeffizienten den Beobachtungen gerecht wird, haben wir einige Rechnungen ausgeführt, welche in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind[2]). In Tabelle X steht in der ersten Spalte der Name des Lösungsmittels, in der zweiten Spalte dessen chemische Formel und in der dritten die Dielektrizitätskonstante.

Tabelle X.

Name	Formel	D	S_1	S_2	$S_1 + S_2$
Nitromethan	CH_3NO_2	38,8	0,81	1,33	2,14
Azetonitril	CH_3CN	36	0,91	1,38	2,29
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	35,5	0,93	1,39	2,32
Methylalkohol	CH_3OH	35,4	0,94	1,57	2,51
Propionitril	C_2H_5CN	27,5	1,37	1,62	2,99
Benzonitril	C_6H_5CN	26	1,48	1,64	3,12
Äthylalkohol	C_2H_5OH	25,4	1,54	1,74	3,28
Epichlorhydrin	$CH_2Cl\,CH\,CH_2$ (mit O-Brücke: $\diagdown O \diagup$)	22,6	1,83	1,79	3,62
Azeton	$(CH_3)_2CO$	21,2	2,01	1,79	3,80
Azetophenon	$C_6H_5COCH_3$	18	2,58	1,95	4,53
Benzaldehyd	C_6H_5COH	17	2,82	2,01	4,83

Die theoretische Formel lautet nach (48), wenn statt n wieder die Konzentration γ in Mol/Liter eingeführt wird,

$$1 - f_\lambda = \left[\frac{\varepsilon^2}{6DKT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DKT}\frac{N}{1000}}\,w_1 + b\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DKT}\frac{N}{1000}}\,w_2\right]\sqrt{\nu\gamma}, \qquad (59)$$

wobei mit N die Loschmidtsche Zahl bezeichnet ist. Die Salze, mit denen wir rechnen

1) Die Faktoren von $D^{-3/2}$ und $D^{-1/2}$ sind Konstante, soweit das Verhältnis der Beweglichkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe bleibt.

2) Es wurden diejenigen Messungen ausgewählt, bei denen die Konzentrationen genügend klein genommen waren.

werden, sind alle ein-einwertige, so daß $\nu = 2$ wird. Außerdem wollen wir im Wertigkeitsfaktor w_1 die Beweglichkeiten der Ionen als gleich ansehen; dann ist $w_1 = 1$. Schließlich soll für b durchweg ein mittlerer Wert eingesetzt werden; wir wählen $b = 4 \cdot 10^{-8}$ cm. Dann können die beiden Summanden in der Klammer zahlenmäßig bestimmt werden. Wir nennen den ersten S_1, den zweiten S_2, ihre Werte sind in Tabelle X in Spalte 4 und 5 eingetragen, die Summe $S_1 + S_2$ steht in Spalte 6.

Nunmehr wurden die Beobachtungen aufgetragen als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ und für jedes Salz in jedem Lösungsmittel die Anfangstangente der Kurve graphisch gezogen. Es ist also so $\overline{\Lambda}_0$ und α bestimmt in der Darstellung

$$\overline{\Lambda} = \overline{\Lambda}_0 - \alpha \sqrt{2\gamma}$$

und es kann $\alpha/\overline{\Lambda}_0$ dem Verlaufe der Tangente entnommen werden. In Tabelle XI ist daraufhin in Spalte 1 der Name des Lösungsmittels und in Spalte 2 der aus Tabelle X entnommene Faktor $S_1 + S_2$ eingetragen. In den folgenden Spalten stehen die graphisch in der eben skizzierten Weise erhaltenen Werte von $\alpha/\overline{\Lambda}_0$, welche der Theorie nach mit den Werten von $S_1 + S_2$ zu vergleichen sind.

Tabelle XI.

Lösungsmittel	$S_1 + S_2$	$\alpha/\overline{\Lambda}_0$			
		KJ	NaJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$
Nitromethan	2,14	2,1[2])	—	2,2[1])	—
Azetonitril	2,29	2,4[1])	2,3[1])	1,9[1])	2,2[1])
Nitrobenzol	2,32	—	—	1,9[1])	—
Methylalkohol	2,51	2,5[5])	—	2,3[1])	—
Propionitril	2,99	—	—	3,5[1])	—
Benzonitril	3,12	—	3,3[3])	3,7[1])	3,2[1])
Äthylalkohol	3,28	2,5[1])	—	3,2[1])	—
Epichlorhydrin	3,62	—	—	3,2[1])	3,2[1])
Azeton	3,80	3,5[3])	4,2[3])	—	—
Azetophenon	4,53	—	4,7[4])	—	—
Benzaldehyd	4,83	—	—	5,3[1])	—

Die kleinen Zahlen verweisen nach den Anmerkungen, in denen die Beobachter angegeben sind. Die Beobachtungen sind nicht so, daß man mit großer Genauigkeit auf den Verlauf der Tangente schließen könnte und zeigen außerdem größere Differenzen bei verschiedenen Beobachtern. So finden z. B. Philipp und Courtmann für Tetraäthylammoniumjodid in Nitromethan einen Verlauf, aus dem $\alpha/\overline{\Lambda}_0 = 1,4$ folgen würde, während der in der Tabelle angegebene Wert 2,2 aus den Beobachtungen von Walden folgt. Die Verhältnisse werden illustriert durch Fig. 5, in welcher Beobachtungen an KJ in Methylalkohol als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ eingetragen sind. Die Punkte sind gemessen von Kreider und Jones[5]), die geraden Kreuze von Philipp und Courtmann[2]), die schrägen Kreuze von Jones, Bringham und Mc. Master[6]), die Kreise von Fischler[7]). In Anbetracht dieser Umstände haben wir uns mit der obigen groben Rechnungsweise begnügt. Es scheint trotzdem möglich festzustellen, daß die Theorie im wesentlichen den Beobachtungen gerecht wird.

§ 14. Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitskoeffizienten.

Nach (48) enthält der Leitfähigkeitskoeffizient f_λ die Temperatur nur in der Zusammensetzung DT, sofern die Verhältnisse der Beweglichkeiten als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Um zu prüfen, inwieweit die Theorie auch die Temperaturabhängigkeit darzustellen in der Lage ist, haben wir einige wenige Beobachtungen bei 100° C benutzen können, welche von Noyes und Coolidge[8]) und Noyes Melcher, Cooper und Eastman[9]) herrühren, und auch in Kohlrausch und Holborn (S. 210) angeführt werden. Die Beobachtungen wurden aufgetragen und die Tangente graphisch bestimmt; die Bezeichnungen, welche hier verwendet werden, sind dieselben, wie in § 11 und 12. Tabelle XII enthält in der ersten Spalte die

1) Walden, l. c. und Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 129, 1906; **54**, 183, 1906; **78**, 275, 1911; Bull. Akad. Soc. St. Petersburg 1913, S. 577.

2) Philipp und Courtmann, Journ. Chem. Soc. **97**, 1268, 1910.

3) Dutoit und Levrier, Chem. Chim. Ph. **3**, 547, 628, 1905; Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906.

4) Nicollier und Dutoit, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 643, 1906. Thèse Lausanne 1906.

5) Kreider und Jones, Amer. Chem. Journ. **45**, 282, 1911; **46**, 576, 1911.

6) Jones, Bringham und Mr. Master, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 193, 1907.

7) Fischler, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 127, 1913.

8) Noyes u. Coolidge, Zeitschr. f. phys. Chemie **46**, 323, 1903.

9) Noyes, Melcher, Cooper u. Eastman Zeitschr. f. phys. Chemie **70**, 335, 1910.

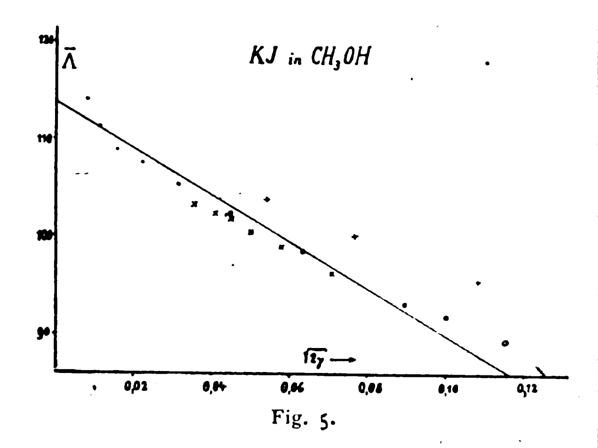


Fig. 5.

chemischen Formeln der untersuchten Salze (zwei ein-einwertige, zwei ein-zweiwertige, ein zwei-zweiwertiges). In der zweiten Spalte stehen die graphisch für α/Λ_0 gefundenen Zahlen.

Tabelle XII.

	$(\alpha/\Lambda_0)_{\text{beob.}}$	$(\alpha/\Lambda_0)_{\text{ber.}}$
$NaCl$	0,554	0,550
$AgNO_3$	0,573	0,608
$Ba(NO_3)_2$	1,17	1,27
K_2SO_4	1,30	1,12
$MgSO_4$	4,40	4,64

In der dritten Spalte stehen Werte für α/Λ_0, welche aus folgender Berechnung hervorgehen. Aus den in den früheren Paragraphen angegebenen, bei 18° C gültigen Zahlen wurden die Werte von b entnommen. Daraufhin wurden diese Radien als auch für 100° C gültig angesehen und dann der Faktor von $\sqrt{\nu\gamma}$ im Ausdruck für $1 - f_\lambda$ berechnet unter Benutzung einer Dielektrizitätskonstante für 100° C. Letztere wurde gewonnen aus der Drudeschen Formel[1])

$$D = 88,23 - 0,4044\, t + 0,001035\, t^2,$$

trotzdem dieselbe eigentlich nur bis 76° C Gültigkeit besitzt. Man findet $D = 58,14$. Bei K_2SO_4 ist die Rechnnng eine sehr grobe. In § 12 war nämlich der Fall von K_2SO_4 gerade derjenige, bei dem die Leitfähigkeitskurve eine starke und unwahrscheinliche negative Krümmung aufwies, was zu einem negativen Werte b führen würde. Wir haben hier, da kein Wert von b vorliegt, $b = 0$ gesetzt, was offenbar zu einem zu kleinen Werte der berechneten Neigung führen muß. So weit ein Urteil möglich ist, scheint die theoretische Temperaturabhängigkeit den Beobachtungen zu entsprechen.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896. Bei J. C. Ghosh, Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 217, 1921 u. Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 1918 wird für D eine Temperaturformel angegeben, welche als Drudesche bezeichnet, und aus der bei 100° C für D der Wert 52,6 gefolgert wird. Wir haben diese Formel bei Drude nirgends finden können und vermuten, daß die Zahlenkoeffizienten auf einem Abschreibefehler aus den Tabellen von Landolt-Börnstein beruhen.

Zürich, Juli 1923.

(Eingegangen 19. Juli 1923.)

BESPRECHUNGEN.

S. Valentiner, Die Grundlage der Quantentheorie in elementarer Darstellung. (Sammlung Vieweg Heft 15.) 3. erweiterte Aufl. 1920. 92 S. mit 8 Abbildungen.

—, Anwendungen der Quantentheorie in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. (Sammlung Vieweg Heft 16.) Zweite Aufl. 1922. 90 S. mit 5 Abbildungen. Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage der beiden Heftchen (bespr. diese Zeitschr. **16**, 215, 1915) hat die Quantentheorie erhebliche Erweiterungen erfahren. Die neue Auflage bemüht sich, dieser Entwicklung gerecht zu werden durch Aufnahme einiger neuer Abschnitte über die Quantenansätze für mehrere Freiheitsgrade von Planck, Sommerfeld und Epstein, sowie der Adiabatenhypothese von Ehrenfest. Die Quantentheorie der Spektrallinien und die Atommodelle werden ganz kurz abgehandelt. Neu aufgenommen ist auch die bekannte Einsteinsche Ableitung des Strahlungsgesetzes. Die Anwendungen sind erweitert durch Ausführungen über die Bornschen Arbeiten zur Atomwärme fester Körper, sowie die Quantelung der Rotationsbewegung von Gasmolekülen.

Die starke Anlehnung an die Originalabhandlungen beeinträchtigt die Einheitlichkeit der Darstellung, welche wohl auf diese Weise auch nicht gut elementar gehalten werden kann, ohne daß dabei an begrifflicher Präzision verloren geht. Eine etwas freiere Gestaltung des Stoffes wäre deshalb zur Erreichung einer klaren elementaren Darstellung unumgänglich.

F. Zwicky.

E. Fr. Ruß, Die Elektrometallöfen. 161 S. m. 123 Abbildungen. München, R. Oldenbourg. 1922. M. 7.50, geb. M. 9.30.

Das Buch behandelt die für das Schmelzen von Metallen zur Verwendung gelangenden elektrischen Öfen: Lichtbogen-, Widerstands-, Induktions- und Hochfrequenzöfen. In den einleitenden Abschnitten werden die Vorteile des elektrischen Schmelzens eingehend dargelegt. In dem Kapitel über Induktionsöfen wird der physikalisch sehr interessante Effekt der unter Einwirkung seines eigenen magnetischen Feldes erfolgenden Kontraktion des flüssigen Leiters ausführlich beschrieben (Pincheffekt). Ebenso dürften die von Hering und Ajax-Wyatt gebauten Öfen, bei denen dieser Pinchefffekt zur besseren Durchmischung des Bades

herangezogen wird, den Physiker interessieren. Bei den Widerstandsöfen vermisse ich die vom Göttinger Elektroschaltwerk gebauten Kohlerohröfen. Literaturangaben sind leider fast gar nicht gemacht, insbesondere auch nicht bei der Beschreibung der neuerdings in Amerika gebauten Hochfrequenzöfen. O. Lohaus.

P. Cermak, Die Röntgenstrahlen. 8⁰. 130 S. m. 112 Abbildungen im Text. Leipzig, Joh. Ambrosius Barth. 1923. Gz. 4, geb. 6.

Das kleine Buch ist ein Sonderabdruck aus dem „Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus", herausgegeben von L. Graetz. Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß es ermöglicht wurde, „Die Röntgenstrahlen" gesondert zu erwerben. Denn Cermak hat es mit erstaunlichem Geschick verstanden, auf dem knappen Raum von nur 122 Seiten alles Wissenswerte auf diesem Gebiete zusammenzufassen. Wenn auch im wesentlichen nur das experimentelle Tatsachenmaterial gebracht werden konnte, so sind die theoretischen Ergebnisse doch so weit wiedergegeben, daß man aus ihrer Behandlung ersehen kann, ob es für den Zweck, den man verfolgt, lohnend ist, auf das Original zurückzugreifen. Die Literatur ist im allgemeinen berücksichtigt bis Ostern 1922. Durch Beifügung eines Namen- und eines Sachregisters wird der Wert des Büchleins noch erhöht.

Das Buch ist ganz vom Standpunkte der Röntgenspektroskopie aus geschrieben. Mit Recht ist daher die Behandlung der röntgenspektroskopischen Methoden an den Anfang gesetzt. Da es auch viel Wertvolles für die Praxis bringt, so wird es jedem, der auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen arbeitet, ein unentbehrliches Hilfsmittel werden. Hans Küstner.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. I. Band, 2. Heft. 4⁰. 125 S. Mit 86 Textfig., 1 Bildnis u. 1 Tafel. Berlin, Julius Springer. 1921. (Dem Referenten lag das I. Heft nicht vor.)

Das zunehmende politische Gewicht der Großindustrie in Deutschland entwickelt in ihr selbst eine Zunahme der Verantwortung für das organische Wachstum. Als ein Zeichen des Wunsches, auch in den wissenschaftlichen Arbeiten seiner einzelnen Glieder als geschlossenes Ganze dazustehen, hat der Siemens-Konzern sich entschlossen, diese Arbeiten in einer eigenen, periodisch erscheinenden Zeitschrift zu veröffentlichen.

Das 2. Heft vom I. Band enthält zunächst einen Nachruf für A. Raps, den 1920 verstorbenen Direktor des Wernerwerkes der Siemens & Halske-A.-G. von seinem langjährigen Mitarbeiter A. Franke.

Dann: R. Bauch, Theorie des Manteltransformators. Behandelt die Beziehungen zwischen Strömen und Spannungen in einem System von 3 Spulen, die untereinander magnetisch nicht vollständig gekoppelt sind.

R. M. Friese, Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen.

Der Höchstwert der Durchschlagsfestigkeit von Ölen ist etwa 230 K.V./cm. Durch Wasseraufnahme kann er bis auf $1/_{10}$ sinken, nicht tiefer! Durch Emulgierung aufgenommenes Wasser kann mikroskopisch festgestellt werden. Dagegen kann man Wasser, das in Dampfform okkludiert wurde, nicht feststellen.

C. Michalke, Rechnen mit zerstreut zurückgeworfenem Licht.

Natalis u. Behrend, Kreisdiagramme in verketteten Wechselstromkreisen.

Die Vektorgleichung der Elektrotechnik $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_2$ sagt aus, daß die Effektivwerte $E_1 = E_2$, und daß die Phasen der Vektoren übereinstimmen. Es wird nun das Verhältnis zweier Vektoren $\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{J}} = \mathfrak{w}$ eingeführt, dieses soll 2 Angaben enthalten, 1. das Verhältnis der Effektivwerte: $\frac{E}{J}$. 2. die Differenz der Phasen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{J}$ gegen die Nullinie.

L. Lichtenstein, Bemerkungen über das elektromagnetische Verhalten gekreuzter Freileitungen.

Es werden auf Grund der allgemeinen Ansätze die Energien berechnet, die eine von Wechselstrom durchflossene Freileitung in einer in ihrer Nähe laufenden induziert, und die Abhängigkeit dieser von der Häufigkeit der Kreuzungen (Veränderung der relativen Lage zwecks Änderung der Induktionskoeffizienten).

E. Wilke-Dörfurt, Bestimmung des Magnesiums in Legierungen.

C. Harries u. E. Evers, Bestimmung der Molekulargröße des Kautschukkohlenwasserstoffes auf chemischem Wege.

G. Masing, Rekristallisation bei kalt gerecktem Zink.

R. Jäger, Wärmedrosseln an stromdurchflossenen Einschmelzungen in Vakuumröhren.

An Hand einer von F. Kohlrausch aufgestellten und von W. Jaeger und Dießelhorst für verschiedene Endtemperaturen erweiterten Formel wird gezeigt, wie man bei beliebig geformten Leitern, deren Enden sich auf gegebenen Temperaturen befinden, die Temperaturverteilung finden kann.

W. Schottky, Röhrenvoltmeter und Geschwindigkeitsverteilung.

Für die Empfindlichkeit eines Röhrenvoltmeters ist maßgebend das Verhältnis: $\frac{\frac{d^2 i}{de^2}}{i}$, bei nicht zu großer Wechselspannung e. Es ist in erster Näherung — bei gegen den Sättigungsstrom kleinem Ruheströmen i — konstant $= \alpha^2$. α läßt sich aus den Konstanten: k : T und dem Elementarquantum e berechnen. Berthold.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. I. Band, 3. Heft. 4⁰. 181 S. Mit 90 Textfig., 3 Kurvenblättern u. 3 Tafeln. Berlin, Julius Springer. 1922.

Inhalt: F. Lüschen u. G. Krause, Behandlung induktiv gekoppelter Schwingungskreise als Siebkette. Die Verfasser weisen nach, daß induktiv gekoppelte Schwingungskreise mit und ohne Ohmschen Widerstand den von Wagner behandelten Siebketten gleichwertig sind.

G. Krause u. A. Clausing, Einschaltvorgänge bei ein- und zweigliedrigen Siebketten beim Anlegen einer sinusförmigen elektromotorischen Kraft.

K. Küpfmüller, Zur Theorie und Messung des Nebensprechens in Spulenleitungen.

Messungen des Nebensprechens auf pupinisierten Leitungen; theoretische Behandlung auf Grund der Annahme, daß je ein Element einer solchen Leitung als Glied eines Wagnerschen Kettenleiters dargestellt werden kann.

G. Masing, Primäre und sekundäre Rekristallisation.

F. Noether, Stromaufnahme in Metallrohrleitungen und verwandte Erdungsfragen.



R. Rüdenberg, Über den räumlichen Verlauf von Erdschlußströmen.

E. Wandeberg, Beiträge zur Kenntnis des Schleichens von Drehstrom-Asynchrommotoren.

Untersuchung von unter Umständen auftretenden stabilen Drehzahlen, die weit unter der normalen, fast synchronen Drehzahl liegen.

H. Riegger, Über Kettenleiter, Behandlung der Wagnerschen Kettenleiter nach der gewöhnlichen Schwingungstheorie.

H. v. Siemens, Über die Ableitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (Schluß).

B. Fetkenhauer, Über den Nachweis von Fluor.

C. Harries u. W. Nagel, Zur Kenntnis der Aleuritinsäure. Berthold.

P. Lertes, Die drahtlose Telegraphie und Telephonie. (Wiss. Forschungsber. Naturw. Reihe IV.) 2. verm. u. verb. Aufl. 8°. XII u. 200 S. Mit 48 Textfig. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff. 1923. Gz. M. 3.50.

Auf 150 Seiten Oktavformat wird ein Überblick über die Hochfrequenztechnik, insbesondere ihre Fortschritte während des Krieges gegeben.

Das 1. Kapitel enthält physikalische und elektrotechnische Grundlagen. Wozu solche Einleitungen da sind, weiß ich nicht. Wer die Materie nicht kennt, lernt sie daraus sicher nicht; wer sie kennt, lernt auch nichts dazu. Vgl. z. B. die recht summarische Erklärung der Kopplungsschwingungen, S. 14 15.

Das 2. Kapitel enthält die Sender der drahtlosen Telegraphie. Die Erklärung des Hytone-Senders ist unverständlich; ebenso die Beschreibung der Goldschmidtschen Hochfrequenzmaschine. Die für den Betrieb von Hochfrequenzmaschinen überaus wichtige Umlaufsregulierung ist durch die Gerdien-Rieggersche Schaltung von Siemens & Halske bis auf Bruchteile von Promille erreicht, und wird lange nicht mehr, wie Lertes S. 38 angibt, durch die Dornig-Relais in Verbindung mit Zentrifugalregulatoren versucht.

Kapitel 3 behandelt die Empfänger. Bei der Beschreibung des Brownschen Relais ist dort vergessen, daß man es auch in Rückkopplungsschaltung zur Erhöhung der Empfindlichkeit verwenden kann.

Das 4. Kapitel über die Antenne ist wohl nur zu einer sehr oberflächlichen Orientierung zu verwenden.

Im letzten Abschnitt wird der Stand der drahtlosen Telephonie dargelegt. Es hätte deutlicher gesagt werden können, daß die physikalische Aufgabe gegenüber der der Telegraphie insofern anders aussieht, als man die Wellenzüge des Senders in Frequenz und Amplitude, durch die Sprache beeinflußt. Infolgedessen muß man mit der Resonanzabstimmung des Empfängers erhebliche Konzessionen an die Sprachdeutlichkeit machen. Berthold.

Alexander Gleichen, Die Theorie der modernen optischen Instrumente. 2. neubearb. u. vermehrte Aufl. 8°. XII u. 391 S. Mit 289 Textfig. und 96 gelösten Aufgaben. Stuttgart, Ferd. Enke. 1923. Gz. M. 12.—.

Nach einem allgemeinen Teil über Abbildung durch zentrierte Systeme von Kugelflächen werden in dem ausführlichen speziellen Teil das menschliche Auge und die einzelnen optischen Instrumente eingehend besprochen, Lupe, Fernrohr, Periskop für Unterseeboote, Stereoskop, Entfernungsmesser, Zystoskop, Mikroskop, photographisches Objektiv, Brille, Augenspiegel. Das Werk ist in erster Linie für die Bedürfnisse des praktischen Optikers geschrieben. Es bietet jedoch mehr als eine Zusammenstellung einzelner Tatsachen und Rechenmethoden; überall sucht es zu möglichst allgemeinen Gesetzen fortzuschreiten. Das tritt insbesondere in dem Schlußkapitel über Aplanatismus hervor. Neben der Theorie findet die Ausführung der Konstruktion eingehende Berücksichtigung. Die Darstellung ist elementar. Nur ganz ausnahmsweise erscheint ein Differentialquotient. Damit hängt zusammen, daß z. B. von der Abbeschen Theorie des Auflösungsvermögens eines Mikroskops nur 2 Seiten lang referierend gesprochen wird. Die für speziellere Untersuchungen bestimmten Instrumente, z. B. Spektroskope, Saccharimeter, finden keine Berücksichtigung. Gegen die 1. Auflage sind insbesondere die Kapitel Fernrohre, Zystoskope, photographische Objektive sowie ophthalmologische Optik erweitert. Neu ist das Kapitel über Periskope. Auch sonst finden die im Kriege ausgebildeten Instrumente, z. B. die Richtmittel der Artillerie, eingehende Berücksichtigung. Die klare Darstellung macht das Werk zum Lehrbuch ausgezeichnet geeignet. Die ins einzelne gehende Gliederung, die in der ausführlichen Inhaltsübersicht hervortritt, erleichtert seine Benutzung als Nachschlagewerk. Dem Studierenden zeigen zahlreiche Aufgaben mit Lösungen die praktische Handhabung der besprochenen Methoden. Hervorzuheben ist die große Anzahl Abbildungen, die auf dem guten Papier des Buches voll zur Geltung kommen.

O. Oldenberg.

Grimsehl, E., Lehrbuch der Physik. Bd. II. Magnetismus und Elektrizität. 5. Aufl. des II. Bandes. Herausgegeben von Hillers und Starke. gr. 8°. 780 S. 580 Abb. Leipzig, B. G. Teubner. 1923. (Frühere Besprechung s. diese Zeitschr. **18**, 18, 1917). Gz. M. 7.50, geb. M. 10.—.

Die neue Auflage dieses Bandes ist gegenüber der früheren sehr erheblich erweitert und im Sinne des heutigen Standes der Physik umgearbeitet.

Das Buch unterscheidet sich in seinen neuen Fassung von den meisten ähnlichen Lehrbüchern der Physik dadurch, daß das ungeheure Tatsachenmaterial im Sinne der großen Zusammenhänge aufgebaut ist, welche die moderne Atomphysik aufgedeckt hat. Die Isotopenlehre von Aston, die Atommodelle von Bohr, Rutherford und Kossel wie die Einbeziehung des Wirkungsquantums in den Kreis dieser Betrachtungen nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Franck und Hertz werden nicht am Schlusse des entsprechenden Abschnittes als kaum erschlossenes Neuland angedeutet, sondern sie werden eingehend behandelt und dienen zur Ableitung der Tatsachen.

So haben denn nicht weniger als 24 Paragraphen eine neue Fassung erhalten, wozu noch die Abschnitte über die Verwendung der Glühkathodenröhre in der Fernmeldetechnik und eine verhältnismäßig eingehende Behandlung der Anschauungen der Relativitätstheorie kommt.

Somit ist dieser Band nicht nur auf den heutigen Stand der physikalischen Forschung ergänzt, sondern das Werk ist auch durch die größere Einheitlichkeit bedeutend vertieft worden. A. Goetz.

H. Günther, Mikroskopie für jedermann. Ein Hand- und Hilfsbuch für Anfänger und Fortgeschrittene. Mit zahlreichen Anleitungen zur Selbstanfertigung aller Behelfe. Unter Mitarbeit von G. Stehli und A. Wagner. Mit einer Einleitung von Fritz Kahn. 7. bis 13. Taus. kl. 8⁰. 238 S. m. 214 Bildern im Text. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. 1923. Aprilpreis in Halbleinen M. 11200.—.

Dieses Buch des „Mikrosmos"-Verlages, der schon viel für die Popularisierung der Mikroskopie getan hat, ist eine Einführung in diese Wissenschaft. Es ist in erster Linie für den Anfänger bestimmt, dann aber auch für solche Liebhaber des Mikroskopes, die nicht eigentlich zur Zunft dieses Wissenszweiges gehören, für die „Amateure". Für beide ist es ein vorzüglicher Wegweiser, reich an praktischen Ratschlägen. Kaum ein Punkt, der in Frage kommt, ist vernachlässigt. Um von dem reichen Inhalt ein Bild zu geben, ein paar Stichworte aus den Kapitelüberschriften: Lupe, Präparier- und Taschenmikroskop, Prüfung der Brauchbarkeit, das Messen und Zeichnen mikroskopischer Objekte, das Schneiden, Reagentien und Farbstoffe, Dauerpräparate, Zupfpräparate, Knochenschliffe, Plankton, Mikrophotographie. Die Darstellung ist anschaulich, es finden sich viele Hinweise, um sich selbst mit einfachen Mittel Hilfseinrichtungen (z. B. Zeichenspiegel) herzustellen. Geschmückt ist das Buch mit Abbildungen, die selbst den höchsten Anforderungen genügen. Unter ihnen müssen besonders die prachtvollen Mikrophotographien unsere Anerkennung finden.

Das Buch kann man jedem Naturfreund empfehlen, und niemand wird es unbefriedigt aus der Hand legen.

Homann.

Berichtigung.

Im Aufsatz Millikan, Das vollkommen korrigierte Stokessche Fallgesetz (diese Zeitschr. **24**, 273, 1923) auf S. 275, 1. Spalte 10. Zeile von unten statt zulässig lies unzulässig.

Tagesereignisse.

Akademische Preise. Durch die Valutaverhältnisse sind die akademischen Preise unserer Universitäten vollständig entwertet und dadurch ihres Sinnes beraubt worden. Ein holländischer Fachgenosse hat sich bereit erklärt, einige Preise für Physik, in erster Linie für die Universität Göttingen in ansehnlicher Höhe zu stiften unter der Bedingung, daß mindestens 10 andere Personen sich zu einer gleichartigen Bereiterklärung verpflichten wollen. Es wird gebeten, solche Erklärungen an die Redaktion dieser Zeitschrift zu richten.

Die Schriftleitung.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. ing. Eberhard Sauer für Technische Chemie und Kolloidchemie.

Berufen: Der ord. Professor der Experimentalphysik Dr. James Franck in Göttingen in gleicher Eigenschaft als Nachfolger von Rubens an die Universität Berlin.

Ernannt: Der a. o. Professor für technische Physik an der Universität Jena Dr. Wienfried Schumann zum ord. Professor der theoretischen Elektrotechnik an der Technischen Hochschule München, Prof. Dr. Karl Pulfrich, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Carl Zeiß in Jena von der Technischen Hochschule in München zum Dr. ing. h. c., der Privatdozent Prof. Dr. Glocker, Stuttgart, zum a. o. Professor für die neu eingerichtete Professur für Röntgentechnik an der Technischen Hochschule Stuttgart, die a. o. Professoren an der Universität Jena Hofrat Dr. Otto Knopf (Astronomie), Dr. Max Winkelmann (angewandte Mathematik) und Hofrat Dr. Felix Auerbach (theoretische Physik) zu ord. Professoren ebenda.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, Geh. Hofrat Dr. Hans Geitel.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1923. 24. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 18 am 5. September 1923.

INHALT:

Hermann Scholl †.

Von Otto Wiener.

Am 26. Juni 1923 starb Dr. Hermann Scholl, Professor für angewandte Physik an der Universität Leipzig. Die Universität verliert mit ihm einen gründlichen Forscher und ausgezeichneten Lehrer, ich selbst meinen ersten Schüler und Assistenten, meinen treuen Mitarbeiter während 28 Jahren, dem ich mich zu innigem Dank verpflichtet fühle.



Scholl wurde geboren am 14. Januar 1872 in Eupen als Sohn eines Oberstabsarztes; seine Mutter war eine geborene Mayer und stammt aus dem gleichen Geschlecht wie der berühmte Arzt und Physiker Robert Mayer, auf welche Seite vielleicht seine wissenschaftliche Anlage zurückgeht. Nach Durchlaufen des Progymnasiums seiner Heimatstadt bildete er sich zunächst in den Fachklassen der Maschinenbauschule in Aachen fort, war dann in Werkstatt und Bureau einer Maschinenfabrik tätig und studierte 1892/95 Elektrotechnik an der Technischen Hochschule zu Aachen. Dort lernte ich ihn im physikalischen Praktikum als einen jungen Mann von besonderer Befähigung kennen, dessen scharfer Blick bei der Beurteilung von Fehlerquellen an Apparaten mir auffiel. Als ich daher im Jahre 1895 als Professor der Experimentalphysik nach Gießen ging, wo ich keinen Assistenten vorfand, bat ich ihn, als mein Assistent mitzukommen. Dort hatte er Gelegenheit, eine Doktorarbeit auszuführen, nachdem er zuvor die Reifeprüfung an einem Realgymnasium bestanden hatte. Die Vorbereitung dafür setzte er neben seiner Amtstätigkeit mit großer Tatkraft durch. Für seine Arbeit hatte ich ihm einen Gegenstand vorgeschlagen, der mir selbst nahelag. Ich hatte

nämlich gefunden, daß Daguerreotypschichten, bestehend aus einer Silberunterlage mit keilförmiger Jodsilberauflage ein Maximum der Empfindlichkeit an der Stelle aufweisen, wo der Bauch der stehenden Lichtwellen an der Oberfläche der Jodsilberschicht lag. Darüber hinaus vermutete ich einen Zusammenhang der Vorgänge im Daguerreotyp mit dem damals kurz vorher von Hallwachs entdeckten Effekt. Die Weiterverfolgung dieser Fragen schien also besonders aussichtsreich. Scholl stellte zunächst fest, daß jenes Zusammentreffen des Maximums der Empfindlichkeit mit dem Wellenbauch in der Oberfläche in der Tat ein genaues sei, und daß selbst im Innern der Schicht das Maximum der Empfindlichkeit nicht mit dem Maximum der Lichtstärke im Innern zusammenhing, sondern mit dem Maximum an der Oberfläche. Durch Wegwischen einer Oberflächenschicht und nachherige Entwicklung konnte dies nachgewiesen werden; es entstand daher die Frage, warum gerade die Oberfläche für die Empfindlichkeit maßgebend sei. Scholl zeigte, daß es der katalytischen Wirkung des Sauerstoffs der Luft oder statt dessen auch des Joddampfes bedurfte, um eine besondere Lichtempfindlichkeit der Jodsilberschicht hervorzurufen. In reinem Stickstoff oder Wasserstoff besitzt sie keine Lichtempfindlichkeit. Diese Tatsachen wurden zunächst an reinem Jodsilber nachgewiesen, von dem schon Schultze-Sellack gezeigt hatte, daß es von dem Licht aufgerauht wird. Scholl wies nach, daß das so veränderte Jodsilber reines Jodsilber sei und nicht eine Modifikation desselben.

Daran schloß sich später die merkwürdige Entdeckung, daß von dem Jodsilber durch die Belichtung Teilchen herausgerissen und von der Oberfläche weggeschleudert werden, so daß sie auf einer darübergelagerten Glasplatte aufgefangen werden können. Eine auf die Jodsilberschicht aufgelegte schwach gewölbte Linse nimmt unter diesem Einfluß einen um die Mitte herumliegenden Ring von Jodsilber auf. Diese merkwürdige Beobachtung wollte Scholl später noch weiter verfolgen, ohne die Zeit dazu zu finden; und so kommt es, daß sie bis heute noch nicht veröffentlicht wurde. Schultze-Sellack hatte ferner gefunden, daß bei einer Daguerreschicht mit nur schwacher Silberunterlage durch die Belichtung das Silber in Jodsilber verwandelt wird. Darüber hinaus zeigte Scholl, daß das Jodsilber an der Oberfläche zu Silber reduziert wird, sodaß diese nach der Belichtung Metallglanz annimmt. Die Daguerreschicht wird also durch die Belichtung umgekehrt wie ein Handschuh, den man umstülpt. Dieser Vorgang kann nur so verstanden werden, daß das Jod in der Richtung des Lichtes wandert. In der Tat konnte Scholl auch zeigen, daß mit dieser Wanderung ein negativ elektrischer Strom verbunden ist, den man auffangen kann, wenn man die Jodschicht zwischen Platinbelege einbettet. Die Frage nach der genaueren Natur dieses Stromes blieb zunächst noch offen.

Als daher Scholl im Jahre 1899 mit mir nach Leipzig übergesiedelt war, verfolgte er diese Dinge weiter in einer tiefgründigen, umfangreichen Arbeit, die er 1904 zu seiner Habilitation an der Universität Leipzig verwendete. Um einfache Verhältnisse zu erhalten, stellte er eine möglichst gleichmäßige Jodsilberschicht von 0,1 bis 0,3 mm Dicke her, die er zwischen zwei mit Jodkali gefüllte Tröge einschaltete. Bei ihrer Belichtung ergaben sich elektromotorische Kräfte und Widerstandsänderungen, die er genauer untersuchte. Ähnliche Versuche waren zwar schon von Becquerel und Luggin angestellt worden, und die auftretenden Potentiale wurden als „Oxydationspotentiale“ aufgefaßt. Daß an der Oberfläche infolge der Belichtung auftretendes freies Jod in der Tat in dieser Richtung wirkte, konnte Scholl bestätigen, aber darüber hinaus wies er nach, daß auch „Diffusionspotentiale“ mitwirkten. Zunächst

ergaben sich sehr verwickelte Erscheinungen, die erst ihre Klärung fanden durch die Annahme, daß eine violette Vorbestrahlung einen Stoff erzeugt, der die Schicht für längerwellige Strahlen empfindlicher macht, als sie vorher war. Die einfachsten Bedingungen mußten sich daher ergeben, wenn nur mit violetter Bestrahlung gearbeitet wurde, und zwar in dem Gebiete, wo das Jodsilber, das im Bereich langer Wellen nur eine geringe Absorption besitzt, sprungweise außerordentliche Absorption aufweist. Dabei zeigte sich, daß die auftretende Widerstandsverminderung eine plötzliche war und so große Beträge annahm, wie sie dem Kurzschluß einer Schicht von 0,01 mm Dicke entspricht; das setzt ein Leitendwerden der Schicht in einer Tiefe voraus, bis zu der das violette Licht wegen der außerordentlichen Absorption gar nicht mehr merklich vordringen konnte. Und zwar drangen die Elektrizitätsträger 20- bis 30-mal so tief in die Schicht ein, als das Licht selbst. Es trat die Frage auf, ob elektrolytische Ionen in der Lage wären, diese Widerstandsänderungen zu erklären. Eine genaue Untersuchung zeigte, daß man diesen Trägern, um die Erscheinung zu erklären, das Zwanzigfache der Beweglichkeit zuschreiben müßte, als die hier in Frage kommenden Ionen in wässeriger Lösung besitzen. Damit war der Nachweis geführt, daß die gewöhnlichen Ionen für die Erscheinung nicht verantwortlich gemacht werden konnten, vielmehr nur Elektronen, die, wie einige Jahre vorher Lenard gezeigt hatte, diejenigen elektrischen Träger sind, die beim Hallwachs-Effekt die Entladung bewirken. Es ist damit meines Wissens das Auftreten von Elektronen in nichtleitenden Schichten wie Jodsilber, d. h. metallische Leitfähigkeit in solchen Stoffen, zum erstenmal von Scholl nachgewiesen worden. Und Scholl spricht schon damals die Vermutung aus, daß auch in anderen Fällen bei photochemischen Reaktionen intermolekulare Kathodenstrahlen eine Rolle spielen möchten. Leider ist diese sehr scharfsinnige und wichtige Arbeit wohl weniger beachtet worden, als sie es verdiente, und erst neuerdings hat Röntgen in seiner letzten Arbeit auf sie Bezug genommen.

Als Privatdozent verleugnete Scholl nicht seine Neigung zur Elektrotechnik, von der er ja ausgegangen war, und hielt häufig Vorlesungen auf diesem Gebiete. Sie gaben ihm Anlaß zur Veröffentlichung reizvoller Demonstrationsversuche der Ankerrückwirkung bei Gleichstrommaschinen. Dabei zeigte er, wie man eine solche Maschine durch eine geeignete Stellung der Bürsten allein unter dem Einfluß des Ankerfeldes statt des Schenkelfeldes sowohl als Dynamo, wie als Motor laufen lassen kann.

Sehr schön ist auch seine „Demonstration der Schwingungsgesetze", die er in der Zeitschrift für den phys. u. chem. Unterricht veröffentlichte. Ein zwischen Federn eingespannter Wagen, der auf einer Schiene hin und her rollen kann, wird durch einen Motor veränderlicher Umlaufszahl einer periodisch veränderlichen Kraft ausgesetzt, die an dem Endpunkt der einen Feder angreift. Zwei übereinander angebrachte Zeiger gestatten, den Mitschwingungsvorgang in allen Einzelheiten nach Ausschlag und Phase zu übersehen.

Eine hübsche Veröffentlichung über die Justierung des Quadrantelektrometers sei an dieser Stelle noch erwähnt, worin Scholl zeigt, wie man gleichzeitig Unabhängigkeit der Nullstellung vom Nadelpotential und genaue Proportionalität zwischen Empfindlichkeit und Nadelpotential erreichen kann, und die Konstruktion einer stabilen und leichten Quadrantennadel beschreibt.

Als nun an der Universität das Bedürfnis auftrat, der angewandten Physik eine planmäßige Stelle zuzuweisen, dachte die Fakultät in erster Linie an Scholl, den das Sächsische Ministerium 1910 zum planmäßigen außerordentlichen Professor für

angewandte Physik ernannte. In der Antrittsrede behandelte er in ebenso tiefgründiger, wie vielseitiger und reizvoller Weise die irdischen Energieschätze und ihre Verwertung. Sie ist 1912 in der Monatsschrift „Himmel und Erde“ veröffentlicht worden.

Den ursprünglichen Anlaß zur Begründung jener Professur hatte das Bedürfnis der sächsischen Verwaltungsbeamten, die bei ihrer Tätigkeit mit der Industrie in Berührung kamen, gegeben, ein größeres Verständnis für physikalisch-technische Fragen zu gewinnen, und so wünschte man den Studierenden der Jurisprudenz die Gelegenheit zu bieten, diese Dinge genauer kennen zu lernen. Der Erfolg dieses Unternehmens war merkwürdig. Studierende der Jurisprudenz kamen in diese Vorlesungen kaum; sie waren durch ihr juristisches Studium zu sehr in Anspruch genommen. Dagegen sah Scholl zu seinen Füßen sitzen Reichsgerichtsräte und Anwälte, mit denen er durch gutachtliche Tätigkeit beim Reichsgericht in Berührung gekommen war. Sie waren offenbar angelockt durch die außerordentlich klaren Darlegungen, mit denen Scholl die strittigen Patentfragen erörterte. Ja, die würdigen Herren begnügten sich nicht nur mit den Vorlesungen, sie nahmen auch an praktischen Übungen teil.

Und damit komme ich zu einem Gebiet von Scholls Tätigkeit, das mit der Zeit außerordentliche Bedeutung gewann. Es ist für das Gericht und insbesondere für das Reichsgericht außerordentlich schwer, geeignete Gutachter zu finden in schwierigen physikalisch-technischen Fragen. Diejenigen, die solche Fragen sachgemäß behandeln könnten, sind in der Regel durch den Unterricht und die wissenschaftliche Forschung derartig in Anspruch genommen, daß sie nicht in der Lage sind, eine umfangreiche gutachtliche Tätigkeit auszuüben. Männer mit wesentlich juristischer Vorbildung aber, insbesondere die Anwälte, können diese Fragen naturgemäß nur mehr der Form nach behandeln. So kommt es, daß der Schriftenaustausch in Patentstreitigkeiten oft ein schwer zu entwirrendes Knäuel einander widerstreitender Behauptungen bildet. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Schollschen Gutachten durch eine wunderbare Klarheit aus. Er brachte für diese Tätigkeit gerade die richtigen Eigenschaften mit, eine gründliche physikalische und technische Ausbildung und einen durchdringenden scharfen Verstand, verbunden mit der Gabe, die schwierigsten Fragen auch dem Laien klar verständlich zu machen. Es war mir ein Bedürfnis, einige seiner Gutachten genauer kennen zu lernen. Gelegenheit dazu bot mir die Güte des Präsidenten des I. Zivilsenats beim hiesigen Reichsgericht, Dr. Meyer, der mir in einige Schriften von Scholl Einsicht gestattete, und Frau Prof. Scholl, die mir Konzepte zugänglich machte. Der Herr Senatspräsident brachte bei seinem Gespräch mit mir zum Ausdruck, daß das Reichsgericht Scholls Tätigkeit außerordentlich hoch schätzte und daß man in ihm nicht bloß den Gelehrten, sondern auch den Menschen von edlem, lauteren Charakter schätzte. Diese Tätigkeit Scholls war eine Sache von weittragender Bedeutung. Auf der einen Seite handelt es sich um den Schutz der Patente, die nicht unter zweifelhaften Vorwänden umgangen werden sollen; auf der anderen Seite darum, daß die Inhaber von Patenten nicht auch das Recht haben sollen wichtigen Fortschritten im Wege zu stehen; und es ist im einzelnen Fall manchmal sehr schwierig, festzustellen, ob eine wichtige Neuerung vorliegt oder nicht. Es handelt sich also im ganzen um nichts Geringeres als um wichtige Angelegenheiten der deutschen Industrie, die einerseits in ihren berechtigten Ansprüchen geschützt werden muß, andererseits freien Raum behalten soll zu Fortschritten und freier Entfaltung. Scholl ging bei seinen Gutachten außerordentlich gründlich vor und stellte,

wenn irgend möglich, Experimente an, um die Fragen zu klären.

Man kann sagen, daß diesen Gutachten eine ganze Anzahl wichtiger Untersuchungen zugrunde liegen, deren Ergebnisse der Industrie zugute gekommen sind. Es ist ein Genuß, ein solches Gutachten von Scholl zu lesen: klare Fragestellung, klare Antwort, Hervorhebung des Wesentlichen, ohne daß die Nebenfragen zu kurz kommen. Dabei kommt auch gelegentlich der Humor zu seinem Rechte, wenn er den Anlaß hat, die in den Schriftsätzen vorkommende Benutzung von Begriffen ohne Inhalt zu geißeln.

Hier liegt eine außerordentliche Arbeit verborgen. Ich habe nicht weniger als 74 Patentsachen in seinem Archiv gezählt, beginnend mit einer solchen aus dem Jahre 1906, dann vom Jahre 1910 ab mit zunehmender Stärke einsetzend. Scholl selbst machte aus dieser außerordentlichen Arbeit kein Aufheben, nur wenig erfuhr ich davon, und ich bin jetzt erstaunt, welche Schätze hier verborgen liegen. Er kommt mir fast vor wie ein Generalstabschef unserer früheren Armee, der im stillen Erstaunliches leistete, ohne daß die Welt etwas davon erfährt.

Es ist kein Wunder, daß ein solcher Mann auch ausgezeichnet war als Lehrer. Seine Vorträge waren von einer kristallenen Klarheit. Seine Tätigkeit nahm in den letzten Jahren gewaltig zu, als die Technik die Bedeutung der Physik für sie erkannte und ein großer Bedarf an jungen Physikern in der Technik auftrat; so kam es, daß dem Institut neuerdings eine Menge von Jüngern zuströmte, die physikalisch doktorieren wollen, um später in die Technik zu gehen. Für diese hielt er ausgezeichnete Praktika ab über Elektrotechnik und drahtlose Telegraphie. Dabei verfolgte er den vortrefflichen Grundsatz, nicht etwa in jede Art physikalischer Anwendung eindringen zu wollen, sondern vor allem seinen Schüler zum Physiker zu erziehen, der, wenn er auf einem Gebiete die Sporen erworben hat, auch für jede andere Art der Tätigkeit geeignet erscheint; und von der Technik selbst ist gerade dieses Verfahren als das einzig richtige anerkannt worden.

Bei solchen Gaben zum Unterricht erschien er auch besonders geeignet zum Neuherausgeber von Kohlrauschs „kleinem Leitfaden der praktischen Physik". Er milderte dabei die zwar dem Physiker so angenehme, dem der Physik Fernerstehenden aber manchmal etwas schwer verständliche Kürze des Ausdrucks, und schickte den einzelnen Abteilungen kurze Erläuterungen voraus, die die fraglichen Gesetze in Erinnerung bringen. Auf einige neuere, in der Anwendung, besonders der medizinischen, wichtige Apparate wird besonders eingegangen.

Die Universität Leipzig verliert daher in ihm einen ganz hervorragenden Lehrer, der bei allen übernommenen Pflichten äußerste Gewissenhaftigkeit und selbstlose Hingabe bewährte, und es ist ein tragisches Verhängnis, daß er den Schauplatz seiner Tätigkeit gerade in dem Augenblick verlassen mußte, wo sie zu voller Entfaltung gelangt war. Eine Krankheit, die schon längst in ihm lag, nahm verhängnisvolle Formen an. Schon im Jahre 1900 wurde mir von seinem Hausarzt bedeutet, den ich in Aachen traf, als Scholl sich in seiner Heimat ein Jahr zur Erholung aufhalten mußte, daß es unrecht von mir sei, seine Habilitation an einer großen Universität zu begünstigen, und doch glaube ich, daß weder er noch ich es zu bereuen hatten. Ich glaube, daß er in seiner Tätigkeit ein großes Glück gefunden hat, weil sie ihm Gelegenheit gab, gerade diejenigen geistigen Kräfte zu betätigen, die in ihm schlummerten. Freilich wurde er durch sein chronisches Leiden dauernd behindert und es ist zu verwundern, was er dabei noch fertiggebracht hat. Ein vorzügliches Haushalten mit seinen Kräften befähigte ihn, sie zweckmäßig zu verwenden. Höchst über-

rascht waren wir alle, wie er nach seiner Verheiratung vor einigen Jahren eine Leistungsfähigkeit entfaltete, die ihm früher vielleicht verhängnisvoll gewesen wäre. Wir haben es seiner Frau zu danken, die ihn so betreute, daß er solcher erhöhten Tätigkeit fähig wurde. Wir hatten allmählich alle Sorge um ihn verloren und glaubten ihn trotz seines Leidens noch lange zu behalten. Aber jedem Menschen, er mag schwächer oder stärker sein, ist ein gewisses Maß Leistungsfähigkeit von Natur aus mitgegeben. Mehr dürfen wir nicht erwarten, als daß dies nach Kräften ausgenutzt wird, und das hat er getan. Es ist nicht abzusehen, was er alles hätte leisten können, wenn er über eine volle Gesundheit verfügt hätte.

Die Gesellschaft für technische Physik in Leipzig verliert in ihm ihren Begründer und mehrjährigen vortrefflichen Vorsitzenden.

Alle, die ihm näher kamen, wußten seinen treuen, lauteren Charakter zu schätzen, der trotz des Schweren, das ihn bedrohte, doch auch den guten rheinischen Humor nicht zu verleugnen imstande war. Wir werden dem lieben Kollegen und Freund stets ein ehrendes Andenken bewahren.

Leipzig, Juli 1923.

(Eingegangen 1. August 1923.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Kinetische Theorie der Gesetze des osmotischen Drucks bei starken Elektrolyten.

Von P. Debye[1]).

1. Die starken Elektrolyte sind bei allen Konzentrationen völlig dissoziiert.
2. Die beobachteten Abweichungen von den Grenzgesetzen (für die Konzentration 0) können auf die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und zwischen den Ionen und Molekülen des Lösungsmittels zurückgeführt werden.

Diese beiden Sätze können unserer Ansicht nach heute mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit begründet werden. Vor einiger Zeit habe ich auf dieser Grundlage die potentielle Energie einer Elektrolytlösung berechnet; auf Grund einer thermodynamischen Überlegung gelangte ich dann zu einer Formel für die Gefrierpunktserniedrigung, welche wie es scheint, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist[2]).

Indem man, wie das in jener Arbeit geschehen ist, vom thermodynamischen Potential ausgeht, kann man natürlich auch alle diejenigen Erscheinungen, wie z. B. den osmotischen Druck, berechnen, welche, wie man seit langem weiß, mit der Gefrierpunktserniedrigung thermodynamisch verknüpft sind. Es ist bekannt, eine wie große Rolle der osmotische Druck seit vant'Hoff auf diesem Gebiete gespielt hat. Deshalb erscheint es wünschenswert, den Ausdruck für den osmotischen Druck auch auf einem andern Wege abzuleiten, auf dem man sich ausschließlich der kinetischen Betrachtungsweise bedient. Dieser Weg bringt übrigens einige Vorteile, weil man weiter die Schwierigkeiten vermeiden kann, die in der angeführten Arbeit durch die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedingt werden. Sehen wir zunächst, wie einfach die kinetische Überlegung für eine nicht in Ionen dissoziierte gelöste Substanz ausfällt[1]).

1. Eine semipermeable Wand trenne eine links befindliche Lösung mit n gelösten Molekülen im cm^3 von dem rechts von der Wand befindlichen reinen Lösungsmittel. Die Eigenschaft der semipermeablen Wand charakterisieren wir durch die Angabe, daß die potentielle Energie eines gelösten Moleküls von 0 bis ∞

---

1) Die Notiz erschien zuerst in der Festschrift für F. A. H. Schreinemakers: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **42**, 597, 1923. Die vorliegende Übersetzung wurde freundlichst von Herrn E. Hückel besorgt.

2) Diese Zeitschr. **24**, 185, 1923. Vgl. dort auch die Hinweise auf frühere Veröffentlichungen anderer Autoren.

1) Von den zahlreichen Autoren, welche sich mit der kinetischen Theorie des osmotischen Druckes befaßt haben, sind besonders zu nennen: L. Boltzmann, H. A. Lorentz, Ph. Kohlstamm, C. Jäger, O. Stern, P. Langevin, J. J. van Laar, P. Ehrenfest.



wächst, wenn es von links nach rechts durch die Wand gebracht wird. Infolge der Temperaturbewegung wird sich ein Gleichgewicht einstellen; es sei f die Anzahl gelöster Moleküle, welche sich im Mittel in der Volumeneinheit in der Umgebung irgendeines Punktes befinden. x, y, z seien die rechtwinkligen Koordinaten dieses Punktes, $dS = dx \cdot dy \cdot dz$ ein Volumenelement. Während einer kleinen Zeit τ kann sich die in dS enthaltende Anzahl $f \cdot dS$-Moleküle aus zwei Ursachen ändern. Erstens besitzen die Moleküle eine Brownsche Temperaturbewegung, welche alle Moleküle aus dS entfernt, die sich zur Zeit $t = 0$ darin befanden. Ebenfalls infolge der Temperaturbewegung gelangen aber nach dS aus jedem benachbarten Volumenelement dS' eine Anzahl $wf'dS'dS$-Moleküle, wo w die Wahrscheinlichkeit dafür mißt, daß ein Molekül aus dS' nach dS gelangt, so daß

$$\int w \cdot dS' = 1.$$

Infolge der Brownschen Bewegung wird sich also die Anzahl der Moleküle in dS vermehren um

$$\delta_1 f dS = -f dS + dS \int w f' dS'.$$

Setzt man darin für f' eine Entwicklung nach Koordinaten, welche von einem Punkte im Innern von dS aus gerechnet werden, so erhält man

$$\delta_1 f dS = \frac{\lambda^2}{2} \Delta f dS = \frac{\lambda^2}{2} \operatorname{div} \operatorname{grad} f \cdot dS;$$

λ^2 ist dabei das mittlere Quadrat der in der Zeit τ erfolgten Verschiebungen in einer der Achsenrichtungen x, y, z.

Sei nun $\mathfrak{K}$ irgendeine auf die Moleküle wirkende Kraft. Unter ihrer Einwirkung wird jedes Molekül eine Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ erhalten, von der wir annehmen, daß sie sich mittels der Gleichung

$$\mathfrak{K} = \varrho \mathfrak{v}$$

berechnen läßt. Unter der Einwirkung dieser Kraft wird nun ferner die Anzahl der Moleküle in dS zunehmen um $\delta_2 f \cdot dS$; diese Zunahme ist gegeben durch die Formel

$$\delta_2 f dS = -\frac{\tau}{\varrho} \operatorname{div} (f \mathfrak{K}) dS.$$

Indem man für die gesamte Änderung der Molekülzahl in dS setzt

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} dS,$$

erhält man also für f die Differentialgleichung

$$\varrho \frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{\varrho \lambda^2}{2\tau} \operatorname{grad} f - f \mathfrak{K} \right]. \qquad (1)$$

Nun weiß man, daß für den Fall des thermischen Gleichgewichts, wenn

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} u$$

gesetzt werden kann, sich f nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip berechnet zu

$$f = \text{const}\, e^{-\frac{u}{kT}},$$

und daraus schließt man mit Einstein, der zuerst die Brownsche Bewegung auf Grund der hier benutzten Überlegung behandelt hat, daß

$$\frac{\varrho \lambda^2}{2\tau} = kT \qquad (2)$$

(k Boltzmannsche Konstante $= 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg, T absolute Temperatur). Im Innern der semipermeablen Wand gilt also in jedem Punkte

$$kT \operatorname{grad} f - \mathfrak{K} = 0, \qquad (3)$$

oder

$$kT \frac{df}{dx} + f \frac{du}{dx} = 0, \qquad (3')$$

wenn x senkrecht zur Wand gemessen wird.

Jedes Volumenelement unserer Flüssigkeit muß unter der Einwirkung der äußeren Kräfte und der auf seine Oberfläche wirkenden hydrostatischen Drucke p im Gleichgewicht sein. Die Gleichung, welche diese Gleichgewichtsbedingung ausdrückt, lautet

$$-\operatorname{grad} p + \mathfrak{F} = 0,$$

wenn $\mathfrak{F}$ die äußere auf ein cm^3 der Flüssigkeit wirkende Kraft bedeutet. In dem behandelten Falle ist

$$\mathfrak{F}_x = -f \frac{du}{dx}, \quad \mathfrak{F}_y = 0, \quad \mathfrak{F}_z = 0,$$

und wir haben also

$$\frac{dp}{dx} + f \frac{du}{dx} = 0. \qquad (4)$$

Durch Kombination von (3') und (4) findet man

$$\frac{dp}{dx} = kT \frac{df}{dx} \qquad (5)$$

oder

$$p = fkT + \text{const.} \qquad (5')$$

In der Lösung ($f = n$) ist also der hydrostatische Druck größer als im reinen Lösungsmittel ($f = 0$). Die Differenz ist der osmotische Druck P, welcher nach (5') aus der Formel von van't Hoff

$$P = nkT$$

berechnet werden kann.

2. Wir nehmen jetzt an, daß wir es mit einer Elektrolytlösung zu tun haben, bei welcher die elektrischen Kräfte berücksichtigt werden müssen, welche die Ionen aufeinander ausüben. In der zitierten Arbeit habe ich die potentielle Energie einer Lösung berechnet, welche insgesamt N Moleküle enthält (n im ccm), von denen jedes dissoziiert ist in

$$\nu_1, \; \nu_2, \ldots \nu_i, \ldots \nu_s$$

Ionen mit den Ladungen

$$z_1\varepsilon,\ z_2\varepsilon,\ \dots z_i\varepsilon,\ \dots z_s\varepsilon.$$

Sie ergab sich zu

$$U_e = Nu_e = -\frac{N\varepsilon^2}{2D}\sum_{i=1}^{i=s}\nu_i z_i^2 \frac{\varkappa}{1+\varkappa a_i}. \qquad (6)$$

In dieser Formel bedeutet D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $\varkappa$ ist eine Größe von der Dimension einer reziproken Länge, gegeben durch die Formel

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi n\varepsilon^2}{DkT}\sum_{i=1}^{i=s}\nu_i z_i^2, \qquad (6')$$

und a_i ist eine Länge, welche die „Durchmesser" der Ionen messen soll.

Jetzt existiert in der semipermeablen Wand außer der Kraft

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} u,$$

welche die Semipermeabilität[1]) der Wand mißt, noch eine Kraft $\mathfrak{K}'$, welche die Ionen nach Stellen mit größerer Konzentration zu treiben strebt, gemäß dem Ausdruck für die potentielle Energie u_e. An Stelle von (3) muß also jetzt gelten

$$kT\operatorname{grad} f_i - f_i(\mathfrak{K}_i + \mathfrak{K}_i') = 0, \qquad (7)$$

wo f_i die Anzahl der Ionen der Sorte i im Kubikzentimeter an irgendeinem Punkte ist. Setzen wir

$$f_i = \nu_i f, \quad \sum_{i=1}^{i=s}\nu_i = \nu,$$

und summieren wir (7) über i von 1 bis s, so erhalten wir

$$\nu kT\operatorname{grad} f - \nu f\mathfrak{K} - \sum_{i=1}^{i=s} f_i\mathfrak{K}_i' = 0. \qquad (7')$$

Aus dem Ausdruck (6) kann man die innere Kraft ableiten, welche auf die Volumeneinheit ausgeübt wird und durch den letzten Term in (7') ausgedrückt ist. Ersetzt man in (6') f durch n, so ergibt sich nach (6) die pro Molekül berechnete Energie u_e als Funktion dieser variablen Konzentration f und damit implizite als Funktion von x. Die Arbeit δA, welche man leisten muß, um N-Moleküle von der Stelle x an die Stelle $x + dx$ zu bringen, wird dann

$$\delta A = N\frac{du_e}{dx}dx.$$

Daraus schließt man, daß in der Richtung von x

$$\sum_{i=1}^{i=s} f_i\mathfrak{K}_i' = -f\frac{du_e}{dx}. \qquad (8)$$

1) Wir nehmen für alle Ionen dieselbe Funktion u an. Im allgemeinen hätte man verschiedene Funktionen u_i für die verschiedenen Ionen anzunehmen. Es würden sich dann Potentialdifferenzen zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel ergeben.

Die Gleichung (7') kann dann auf die Form gebracht werden

$$\nu kT\frac{df}{dx} + \nu f\frac{du}{dx} + f\frac{du_e}{dx} = 0. \qquad (9)$$

Um den hydrostatischen Druck zu berechnen, muß man die Gleichung für das hydrostatische Gleichgewicht hinzunehmen

$$\frac{dp}{dx} + \nu f\frac{du}{dx} = 0, \qquad (10)$$

in welche lediglich die äußere Kraft $\nu f\frac{du}{dx}$ eingeht.

Aus (9) und (10) schließt man zunächst

$$\frac{dp}{dx} = \nu kT\frac{df}{dx} + f\frac{du_e}{dx}. \qquad (11)$$

Setzen wir nun

$$\Phi(f) = \int_0^f f\,du_e = \int_0^f f\frac{du_e}{df}df, \qquad (12)$$

dann findet man durch Integration von (11)

$$p = \nu kTf + \Phi(f) + \text{const}, \qquad (13)$$

d. h. der osmotische Druck in der Lösung hat den Wert

$$P = \nu nkT + \Phi(n). \qquad (14)$$

Infolge der zwischen den Ionen wirksamen elektrostatischen Kräfte ist in der klassischen Formel für den osmotischen Druck ein additives Glied hinzugekommen, welches von der Konzentration abhängt. Dieses Glied kann explizit nach den Gleichungen (12), (6) und (6') berechnet werden. Es ergibt sich

$$\Phi(n) = -\frac{n\varepsilon^2\varkappa}{6D}\sum_{i=1}^{i=s}\nu_i z_i^2\sigma_i(x_i), \qquad (15)$$

wenn man setzt

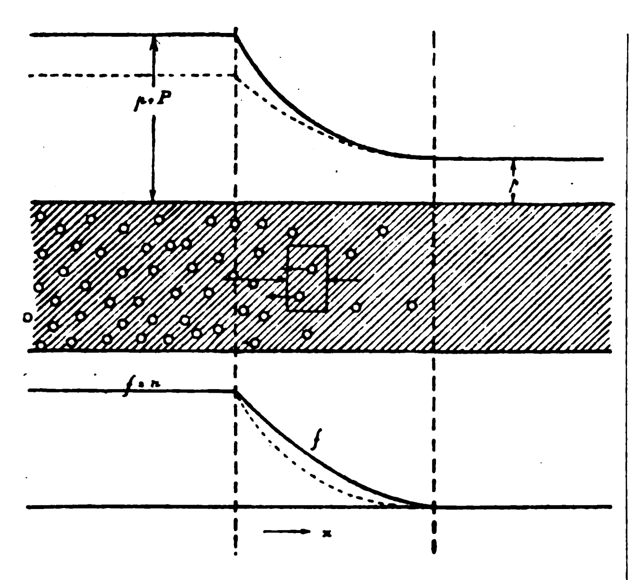
$$x_i = \varkappa a_i \qquad (15')$$

und

$$\sigma_i = \frac{3}{x_i^3}\left[(1+x_i) - 2\ln(1+x_i) - \frac{1}{1+x_i}\right]. \qquad (15'')$$

Dieses Resultat ist in vollkommener Übereinstimmung mit dem von mir früher auf thermodynamischem Wege für die Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten; es drückt aus, daß die Abweichungen von den klassischen Gesetzen der Größe $\varkappa$, d. h. der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional sein müssen, wenigstens wenn diese klein genug ist. Für die Diskussion im einzelnen kann ich auf die zitierte Arbeit verweisen.

Die nebenstehende Figur soll qualitativ veranschaulichen, in welcher Weise der osmotische Druck durch die zwischen den Ionen eines



Elektrolyten wirkenden anziehenden Kräfte vermindert wird. Die ausgezogene Kurve im untern Teile der Figur gibt die Konzentration in der Wand an, die obere Kurve den entsprechenden hydrostatischen Druck, beides für den Fall, daß keine anziehenden Kräfte wirksam sind. Wenn jedoch die Kräfte merkliche Werte haben, wird sich eine geringere Konzentration einstellen, etwa wie sie durch die punktierte Kurve im untern Teil der Figur dargestellt wird. Die Kraft, welche die Wand auf ein Volumenelement der Flüssigkeit ausübt, wird geringer sein, und der osmotische Druck kann nicht mehr denselben Wert erreichen wie im ersten Fall. Die punktierte Kurve im obern Teil der Figur stellt dann den hydrostatischen Druck in jedem Punkte dar, die Differenz der Grenzwerte dieses Druckes rechts und links von der Wand ist der osmotische Druck P.

3. Anstatt die auf die Ionen ausgeübte Kraft mit Hilfe des Ausdruckes (6) für die potentielle Energie zu berechnen, kann man vielleicht befriedigender die elektrische Kraft direkt bestimmen, die auf ein Ion in einer Ionenlösung mit räumlich veränderlicher Konzentration wirkt. Um die Rechnung zu vereinfachen, wollen wir annehmen, das gelöste Salz sei ein binärer Elektrolyt vom Typus KCl. Legen wir den Anfangspunkt der x-Achse in irgendeinen Punkt im Innern der Wand, so wird in der Umgebung dieses Punktes, wenn das thermische Gleichgewicht erreicht ist,

$$f + f' x \qquad \left(f' = \frac{df}{dx}\right)$$

die Anzahl der KCl-Moleküle in der Volumeneinheit als Funktion von x_1 (dem Taylorschen Satze gemäß) angeben. Um jedes Ion werden dann im Mittel mehr Ionen entgegengesetzten Zeichens als gleichen Zeichens vorhanden sein. Die gleiche auf dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip und der Poissonschen Gleichung für das elektrische Potential ψ fußende Überlegung wie in der zitierten Arbeit liefert uns die Differentialgleichung

$$\Delta\psi = \varkappa^2\left(1 + x\frac{f'}{f}\right)\psi \tag{16}$$

mit

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi f \varepsilon^2}{DkT}. \tag{16'}$$

Diese Differentialgleichung ist nun zur Berechnung des elektrischen Potentials in der Umgebung eines Ions zu benutzen. Nehmen wir ein K-Ion mit der Ladung $+\varepsilon$ und sei r der Abstand von diesem Ion; wäre $f' = 0$, d. h. würde die Konzentration nicht mit dem Orte variieren, so hätte man

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{17}$$

wenigstens, sofern man von den endlichen Abmessungen der Ionen absehen kann. Um besser das Prinzipielle der Überlegung hervortreten zu lassen, will ich annehmen, daß dies zulässig sei; das Endresultat ist dann nur für geringe Konzentrationen zutreffend. In zweiter Annäherung kann man den Wert (17) für ψ in den Ausdruck $\varkappa^2 x \frac{f'}{f}\psi$ einsetzen, das Potential muß dann eine Lösung der Gleichung

$$\Delta\psi - \varkappa^2\psi = \varkappa^2\frac{f'}{f}\frac{\varepsilon}{D}\frac{x}{r}e^{-\varkappa r} \tag{18}$$

sein. Man findet

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{\varepsilon\varkappa}{4D}\frac{f'}{f}x e^{-\varkappa r}. \tag{19}$$

Die Unsymmetrie der Ionenatmosphäre um ein K-Ion ruft also an der Stelle $x = 0$, wo sich das Ion befindet, eine elektrische Kraft

$$X = \frac{\varepsilon\varkappa}{4D}\frac{f'}{f} \tag{20}$$

hervor, welche in Richtung zunehmender Konzentration wirkt. Die gesamte innere Kraft auf ein Volumenelement, das f K-Ionen und f Cl-Ionen enthält, ist nach (20) also

$$\frac{\varepsilon^2\varkappa}{2D}f' = \frac{\varepsilon\varkappa^2}{2D}\frac{df}{d\varkappa} = \frac{\varepsilon^2}{D}f\frac{d\varkappa}{dx}. \tag{21}$$

Andrerseits ergibt in dem betrachteten Grenzfall ($\varkappa a = 0$) die Gleichung (6) für u_e den Wert

$$u_e = -\frac{\varepsilon^2}{D}\varkappa;$$

berechnet man mit Hilfe der Gleichung (8) die gesamte innere Kraft, so ergibt sich

$$\sum_{i=1}^{i=s} f_i K_i = f \frac{d}{dx}\left(\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}\right), \qquad (22)$$

in Übereinstimmung mit (21).

(Eingegangen 19. Juli 1923.)

Untersuchungen über die Zeitgesetze der unelastischen Deformation bei Zink und Flußeisen.

(Auszug aus der Göttinger Dissertation.)

Von Otto Brezina.

Die vorliegende im Institut f. angew. Mechanik d. Univ. Göttingen ausgeführte Arbeit knüpft an zwei frühere Arbeiten desselben Instituts von S. Berliner[1]) und H. Cassebaum[2]) an. Berliner hatte das Verhalten des Gußeisens bei langsamen Belastungswechseln studiert und dabei Gesetze entdeckt, die er in Anlehnung an ähnliche von E. Madelung näher untersuchte elektromagnetische Erscheinungen elastische Hysteresis nannte. Seine Hysteresisgesetze sind etwa die folgenden:

1. Die Spannungs-Dehnungskurven für Belastung und Entlastung sind verschieden.
2. Jede spätere Belastungs- oder Enlastungskurve läuft durch den vorletzten Umkehrpunkt.
3. Jede spätere Schleife liegt in der vorhergehenden und die Schleifen werden nach innen zu steiler. Geht man aus dem Spiralenmittelpunkt belastend oder entlastend heraus, so liegen alle vorhergehenden Umkehrpunkte auf der Durchschreitungskurve.
4. Die jungfräuliche Kurve ist von der Art der Durchschreitungskurven.

Während Berliner im wesentlichen die Hysteresiserscheinungen untersucht hatte, untersucht Cassebaum hauptsächlich die zeitlichen Wirkungen am Flußeisen. Wurde dieses Material über die Fließgrenze belastet und dann die Last konstant gehalten, so wuchs die Dehnung durch längere Zeit proportional mit Logarithmus der Zeit an.

Später traten Abweichungen von diesem Gesetz auf und das Fließen kam mit der Zeit ganz zum Stillstand. Außerdem stellte Cassebaum Versuche an, bei denen die Last nicht konstant gehalten wurde, sondern in gewisser Weise sank. Verband man in einem Diagramm, das einen solchen treppenförmigen Fließweg darstellte, die Punkte gleicher Fließgeschwindigkeit miteinander, so ergab sich für die beiden Versuchstypen je eine Schar paralleler Kurven. Das Gesetz, nach dem die Kurven dieser beiden Scharen angeordnet waren, war das, daß die Fließgeschwindigkeit in geometrischer Reihe wuchs, wenn die Spannungen in arithmetischer Reihe zunahmen. Eine weitere Beobachtung von Cassebaum war die folgende. Beanspruchte man einen Stab über die Fließgrenze hinaus, und ließ ihm dann eine Ruhepause, so lag die Fließgrenze bei erneuter Beanspruchung höher, es trat also Verfestigung mit der Zeit nach einer plastischen Formänderung ein. Diese Verfestigung wurde durch erneute plastische Formänderung wieder rückgängig gemacht, es verblieb nur diejenige, die ohne Ruhepause schon vorhanden gewesen wäre.

Die Ergebnisse, die durch diese beiden Arbeiten gezeitigt worden waren, ließen es wünschenswert erscheinen, ein Material zu untersuchen, das von dem der vorerwähnten Untersuchungen möglichst verschieden war. Als solches bot sich das Zink dar. Ziel der vorliegenden Arbeit soll es sein, die zeitlichen Gesetze der unelastischen Deformation für dieses Material möglichst aufzudecken, und zwar einerseits durch Experimente, anderseits sollte eine Formeldarstellung ausgearbeitet werden, die es gestattete, das Material durch einige wenige Konstante zu charakterisieren und eine Vorschrift anzugeben, die es ermöglichte, Vorgänge, die sich experimentell nicht verfolgen lassen (Schmieden, Pressen usw.) extrapolatorisch zu berechnen. Ich möchte gleich vorwegnehmen, daß dieses letztere Ziel vorläufig noch nicht erreicht wurde, was bei den großen Schwierigkeiten auch nicht verwunderlich ist.

Die Versuchseinrichtung war im wesentlichen dieselbe, die Cassebaum benutzt hatte. Es wurde eine Zweitonnen Zerreißmaschine von Amsler-Laffon in Schaffhausen verwendet, die die Zugkraft durch eine starke Schraubenspindel erzeugt und die Last durch ein Pendelgewicht anzeigt, was eine kontinuierliche Lastablesung gestattet. Ihren Antrieb erhielt die Maschine von einem kleinen Elektromotor, der, anders als bei Cassebaum, so geschaltet war, daß man die Drehzahl regulieren konnte. Außerdem konnte das Übersetzungsverhältnis zwischen Motorwelle und Triebwelle der Maschine verändert werden, so daß die Maschinengeschwindigkeit in weiten Grenzen geändert werden konnte. Die Lastablesung und

1) S. Berliner, Über das Verhalten von Gußeisen bei langsamen Belastungswechseln. Ann. d. Phys. **20**, 527. 1906.

2) H. Cassebaum, Über das Verhalten von weichem Flußstahl jenseits der Proportionalitätsgrenze.

die Dehnungsmessung geschah in derselben Weise wie bei Cassebaum. Alle Instrumente waren so montiert, daß sie von einem Platze aus bedient werden konnten. Die Versuche wurden an Zinkstäben aus Walzzink durchgeführt, die innerhalb der Meßlänge auf 11,4 mm Durchmesser abgedreht waren. Anhangsweise wurden auch noch einige der Cassebaumschen Flußeisenstäbe untersucht.

II. Experimentelle Ergebnisse.

Bevor ich über die experimentellen Ergebnisse meiner Untersuchungen berichte, möchte ich auf die von Prandtl[1]) entworfene Theorie der Hysteresis und der zeitlichen Wirkungen hinweisen, die diese Vorgänge vom molekulartheoretischen Standpunkt zu erklären sucht, und auf die ich mich im Folgenden des öftern zu beziehen haben werde. Es würde zu weit führen, hier näher darauf einzugehen.

Um zu sehen, wie sich das Zink bei Versuchen, wie sie Berliner angestellt hatte, verhalten würde, wurden Hysteresisspiralen mit verschiedener Belastungsgeschwindigkeit aufgenommen. Es ergab sich, daß die Berlinerschen Gesetze durchwegs nicht gelten; vielmehr laufen die einzelnen Zyklen immer mehr nach außen und überschneiden sich vielfach; so daß man irgendwelche einfache Gesetze gar nicht erkennen kann. Mit zunehmender Geschwindigkeit der Belastungsänderung näherten sich meine Kurven allerdings dem Berlinerschen Typ, bei den Geschwindigkeiten, die mir zur Verfügung standen — 20 kg 100 sec, — erreichten sie ihn aber auch nicht annähernd. Damit stehen die Beobachtungen im Einklang, die an Hysteresisschleifen gleicher Höhe mit vorbelasteten Stäben durchgeführt wurden. Hierbei werden die Verhältnisse wesentlich übersichtlicher. Die Schleifen überschneiden sich auch gegenseitig, jede weitere ist um das gleiche Stück parallel der Dehnungsachse verschoben (s. Fig. 1), so daß es aussieht, als könnte man — innerhalb gewisser Grenzen — mit einer vorgegebenen Last beliebig große Deformationen des Stabes erreichen, d. h. ihn zerreißen, ein Verhalten, das dem sehr zäher Flüssigkeiten ähnlich ist (Teer, Asphalt).

Außerdem wurden Versuche angestellt, wie sie Cassebaum auch ausgeführt hatte, und zwar sowohl mit konstanter als mit sinkender Last. Die Fließgeschwindigkeit wurde aus den in kleinen Intervallen vorgenommenen Ablesungen der Dehnung berechnet. Es ergaben auch hier wieder die Kurven gleicher Fließgeschwindigkeit

1) Enzykl. d. math. Wissensch., Bd. IV, S. 31; v. Kármán, Die physikalischen Grundlagen der Festigkeitslehre.

Diagramm 1.

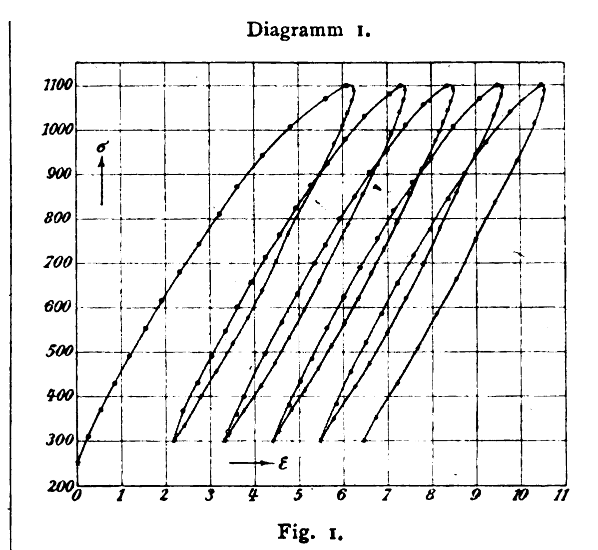


Fig. 1.

in einem σ, ε-Koordinatensystem[1]) zwei verschiedene Kurvenscharen für die beiden Versuchstypen. Das Aussehen der beiden Scharen war ungefähr das folgende. Sie beginnen ziemlich steil bei kleinen Spannungen, biegen dann um und werden bei großen Spannungen ziemlich flach. Gegen zunehmendes ε divergieren sie. Man sieht, daß die Kurven durchaus anderes Verhalten zeigen, als die entsprechenden für Eisen. Auch das Gesetz, daß die Abstände der Kurven, deren Fließgeschwindigkeiten eine geometrische Reihe bilden, konstant sind, trifft nicht zu, die Abstände werden zunächst mit abnehmender Fließgeschwindigkeit deutlich größer. Aus einem Versuch mit sinkender Last, der 96 Stunden dauerte, läßt sich aber extrapolatorisch schließen, daß die Abstände schließlich doch konstant werden. Nach 96 Stunden, wo die Last von 800 bis 390 kg/cm² gesunken war (vgl. Tab. I), war noch deutliches Fließen festzustellen. Die Verfestigung des Materials durch Beanspruchung ist deutlich vorhanden. Eine Verfestigung mit der Zeit findet nicht statt, vielmehr entfestigt sich der Stab durch Ruhepausen.

Nebenbei sei noch bemerkt, daß sich sowohl bei den Versuchen mit konstanter als bei denen mit sinkender Last, ε als Funktion der Zeit t für den Beginn der Dehnung sich mit guter Näherung durch folgende beide Interpolationsformeln darstellen läßt:

1. konstante Last $\varepsilon = t^{3/2}$
2. sinkende Last $\varepsilon = t^{1/2}$

Eine Abhängigkeit der Gestalt der Kurven gleicher Fließgeschwindigkeit von der Belastungs-

1) σ = Spannung in kg cm²,
ε = Dehnung/ursprüngliche Länge $= \frac{\Delta l}{l}$.

Tabelle I.

Temp.	$t_{\text{min.}}$	σ [1]	ε [2]
18,6°		100	2428
		200	2542
		300	2680
		400	2836
		500	3040
		600	3260
		700	3520
	0	800	3860
	1/4	786	3908
	1/2	782	3931
	1	776	3969
	1 1/2	770	3999
	2	766	4020
	2 1/2	763	4040
	3	760	4059
	4	756	4092
	5	751	4118
	6	747	4141
	7	744	4162
	8	741	4181
	9	738	4198
	12	732	4245
	15	727	4284
	18	722	4320
	21	718	4353
	24	715	4381
	27	712	4407
18,7°	30	708	4430
	39	701	4494
	48	694	4551
	57	687	4599
	69	679	4558
	90	668	4752
18,6°	1h51	658	4830
18,3°	2h36	643	4963
18,3°	3h42	627	5112
19,5°	5h46	603	5322
20,0°	9h22	579	5530
19,2°	23h33	511	6180
19,3°	25h53	504	6250
19,6°	27h43	498	6302
20,8°	30h43	489	6370
Skala verstellt			5560
21,1°	33h3	481	5618
20,7°	48h	451	5934
21,2°	52h20	443	6005
21,1°	56h40	436	6075
21,0°	71h15	418	6247
21,3°	76h	412	6329
22,1°	81h50	404	6391
21,7°	95h	390	6531

geschwindigkeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit der zwischen den einzelnen Stufen konstante oder sinkende Last belastet wurde, ist nicht vorhanden. Um eine Vorstellung der Größe der beobachteten Dehnungsgeschwindigkeiten zu ermöglichen, sind in beigegebener Tabelle die Dehnungsgeschwindigkeiten, nachdem die Last 45 Minuten konstant gehalten worden war, angegeben. Die Zahlen rühren von verschiedenen Stäben her und man sieht, daß man aus der Kombination von Versuchen an verschiedenen Stäben nur sehr roh vergleichbare Resultate erhält.

Tabelle II.

σ kg/cm²	$\frac{d\varepsilon'}{dt_{\text{min}}} \cdot 10^5$
600 (581)	3,3 (2,1)
670	3,0
740	3,7, 4,0
810	5,7
880	8,4, 9,8
950	16,4
1020	24,3, 31,3, 34,5
1090	41,6
1160	75

ε' ist $\frac{\Delta l}{l}$, wo l die Länge des Stabes bedeutet. Um sich ein Urteil über die Genauigkeit solcher Messungen zu bilden, muß man außer der Ungenauigkeit der Meßvorrichtung, die bei der Messung von so großen Dehnungen, wie sie gemessen wurden — mit einer Spiegeleinstellung etwa $1/2$ mm Verlängerung — unvermeidlich ist, berücksichtigen, daß der Stab auch außerhalb der Meßlänge in unkontrollierbarer Weise fließt, was natürlich auf das Fließen innerhalb der Meßlänge zurückwirkt. Es ist übrigens auch unter der in der Tabelle als niederste angegebenen Spannung schon deutlich Fließen zu beobachten. Bei Versuchen mit konstanter Last scheint die Fließgeschwindigkeit mit der Zeit ziemlich konstant zu werden.

Macht man einen Versuch in der Art, daß man von größeren zu kleineren Spannungen übergeht und dann σ konstant $= \sigma_1$ hält, so beobachtet man je nach dem Verhältnis von σ_0 und σ_1 und der Schnelligkeit der Entlastung verschiedenes. Entweder die Dehnung wächst zuerst langsam, dann schneller und erst später wieder langsamer oder die Dehnung nimmt sogar zunächst noch weiter ab und wächst dann wieder oder endlich, wenn σ_1 sehr tief unter σ_0 liegt, geht die Dehnung dauernd weiter zurück, bis die Bewegung überhaupt merklich zum Stillstand kommt.

Außer den beiden geschilderten Versuchstypen bot die Aufnahme von einfachen Spannungs-Dehnungsdiagrammen mit verschiedener Belastungsgeschwindigkeit Interesse, um so mehr, als gerade solche Versuche am leichtesten der später zu besprechenden Theorie zugänglich sind. Diese Spannungs-Dehnungsdiagramme zeigen den Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit natürlich sehr stark. Fig. 1 zeigt drei solcher Diagramme, die mit Belastungsgeschwindigkeiten, die sich wie 1 : 5 : 25 : 40 verhalten, aufgenommen sind. Bei den beiden niederen Geschwindig-

1) $\sigma = \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$.

2) $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$.

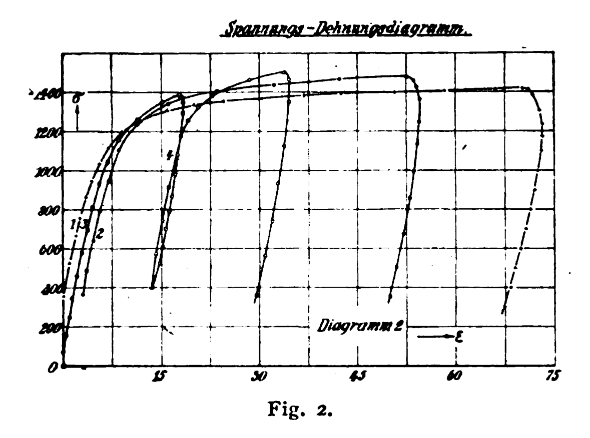


Fig. 2.

keiten ist die Asymptote, der sich die Kurven bei weiterer Dehnung nähern, nicht sehr weit. Die Dehnungsgeschwindigkeit ist bereits angenähert konstant. Wie man sieht, erfolgt der Übergang von der Belastungs- zur Entlastungskurve längs einer stetigen Kurve, indem die Dehnung zunächst trotz des Sinkens der Last weiter wächst. Die Tangente an die Kurve abnehmender Dehnung ist nach Überwindung des Übergangsstadiums ungefähr parallel der Tangente an die Belastungskurve im Anfang der Deformation. Später verläuft sie flacher. Während dieser Teil der Spannungs-Dehnungsdiagramme keine große Abhängigkeit von der Maschinengeschwindigkeit zeigt, ist gerade der Übergang der Belastungs- in die Entlastungskurve hierfür in hohem Maße charakteristisch.

Der ganze hier beschriebene Erscheinungskomplex läßt Zug für Zug eine Erklärung durch die Prandtlsche Theorie zu, wenn man über die bei dieser Theorie gebrauchten Materialkonstanten geeignete Annahmen trifft. Es ist eben der Vorteil dieser Theorie, daß das Verhalten auch ganz verschiedener Materialien in ihren Rahmen paßt.

Bei allen Versuchen, besonders aber bei denen mit konstanter und mit sinkender Last spielt die Temperatur eine große Rolle. Temperaturänderungen von 15° erhöhten die Fließgeschwindigkeit um etwa 50 und mehr Prozent. Dieser große Temperatureinfluß wird erklärlich, wenn man bemerkt, daß der Schmelzpunkt von Zink ziemlich tief liegt. P. Ludwig hat, um Metalle mit verschiedenen Schmelzpunkten vergleichen zu können, den Quotienten $\frac{\text{Versuchstemperatur}}{\text{Schmelztemperatur}}$ mit dem Namen homologe Temperatur eingeführt und nimmt an, daß Zustände mit gleichen homologen Temperaturen vergleichbar seien. Nach dieser Annahme entspräche Zink bei Zimmertemperatur etwa Eisen bei Rotglut (670° C). Da das Verhalten von Zink darauf hindeutet, daß wir es bei Zimmertemperatur als sehr zähe Flüssigkeit zu betrachten haben, andererseits der große Einfluß von Temperaturänderungen auf die Zähigkeitseigenschaften von Flüssigkeiten bekannt ist, kann das Verhalten des Zinks durchaus nicht außergewöhnlich scheinen. Auch die Prandtlsche Theorie läßt dies alles als durchaus möglich erscheinen. Die Gegenprobe, ob Zink bei sehr tiefen Temperaturen sich den Festigkeitseigenschaften des Eisens nähert, steht allerdings aus. Der große Einfluß der Temperatur machte es notwendig, da sich die Temperatur nicht konstant halten ließ, immer auf eine Temperatur zu reduzieren.

III. Versuch einer formelmäßigen Darstellung.

Um zu einer formelmäßigen Darstellung zu gelangen, stellen wir folgende Überlegung an, wir setzen:

$$\varepsilon = \varphi(\sigma) + \varepsilon', \tag{1}$$

wo $\varphi(\sigma)$ der umkehrbare elastische Anteil ist, der gewöhnlich $= \frac{\sigma}{E}$ ($E =$ Elastizitätsmodul) gesetzt wird, während ε' nicht umkehrbar sein soll und von der Zeit abhängt. Wenn wir, was beim Flußeisen Cassebaums zutrifft, annehmen, das Wachsen von σ in arithmetischer Reihe sei mit dem Wachsen von $\frac{d\varepsilon'}{dt}$ in geometrischer Reihe verküpft und die Kurven gleicher Fließgeschwindigkeit seien Gerade, so kann man setzen

$$\frac{d\varepsilon'}{dt} = a\, e^{\beta\sigma - \varkappa\varepsilon}, \tag{2}$$

wo $\frac{\varkappa}{\beta}$ der Richtungskoeffizient der Geraden gleicher Fließgeschwindigkeit ist. Außerdem ist σ mit ε noch durch die Konstruktion der Maschine verknüpft, indem einem Zunehmen der Dehnung bei stillstehender Maschine ein angenähert proportionales Sinken der Last entspricht. Es ist also

$$\sigma + k\varepsilon = f(t), \tag{3}$$

wo $f(t)$ von dem Antriebe der Maschine bei bewegter Maschine abhängt, also insbesondere ct gesetzt werden kann, wenn die Antriebsgeschwindigkeit konstant ist. Die Integration der Differentialgleichung für den Fall $f(t) = ct$ habe ich in meiner Dissertation durchgerechnet, da aber der Ansatz für Zink nicht haltbar ist, sehe ich hier von der Wiedergabe der Rechnung ab.

Um den Ansatz für Zink brauchbar zu machen, erweitern wir ihn folgendermaßen. Diese Überlegungen schließen sich eng an einen bisher unveröffentlichten, aber im Wintersemester 1921/22 vorgetragenen Teil der

Prandtlschen Theorie der zeitlichen Nachwirkung an. Bei der Formänderung soll eine Anzahl Teilchen aus den gewöhnlichen Gleichgewichtslagen in solche anderer Art übergeführt werden, in denen sie größeren Widerstand aufnehmen können. z sei die Anzahl der Teilchen in dieser „zweiten Phase". Die Änderungsgeschwindigkeit dieses Parameters wird nun jedenfalls abhängen von der Deformationsgeschwindigkeit und von der Zahl der Teilchen, die noch nicht übergegangen sind. Schließlich werden aber auch durch Wärmebewegung Teilchen aus der zweiten Gleichgewichtslage in gewöhnliche zurückspringen. Diese Wirkung tritt als Entfestigung durch Ruhepausen beim Zink deutlich in Erscheinung. Die übergegangenen Teilchen bewirken die „Verfestigung". Wir können diese Überlegungen am einfachsten durch folgende beiden Formeln zur Darstellung bringen

$$\frac{d\varepsilon'}{dt} = a e^{\beta\sigma - \nu z}, \tag{2a}$$

$$\frac{dz}{dt} = \lambda(1-z)\frac{d\varepsilon'}{dt} - \mu z. \tag{4}$$

Wie früher kommt zu diesen beiden Gleichungen noch hinzu die Maschinengleichung

$$\sigma + k\varepsilon = f(t)$$

oder mit

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon' : \sigma\left(1 + \frac{k}{E}\right) + kr = f(t). \tag{3a}$$

Eine Lösung der angeschriebenen Differentialgleichungen in geschlossener Form gibt es nicht und eine graphische oder numerische Lösung ist erst möglich, wenn vorher die Zahlenwerte der Konstanten bekannt sind. Wir wollen daher zunächst versuchen, diese zu bestimmen. Ein Weg dazu ist der folgende. Für große σ und große $\frac{d\varepsilon'}{dt'}$, also rasche Formänderungen, wird man das Erholungsglied $-\mu z$ für kurze Zeiten vernachlässigen dürfen. Wenn wir außerdem solche Fälle des Spannungs-Dehnungsdiagramms betrachten wollen, für die $\frac{d\varepsilon'}{dt} = \text{const} = c$ ist, so vereinfacht sich (2) zu

$$\frac{dz}{dt} = \lambda(1-z)c, \tag{4a}$$

integriert gibt dies:

$$z = 1 - e^{-\lambda c t} + z_0.$$

Wir nehmen nun an, für $t = 0$ sei $z = 0$, d. h. $z_0 = 0$. Auf die Bedeutung dieser Annahme kommen wir noch zurück. Hieraus läßt sich zunächst, wenn man Versuche für zwei verschiedene Werte von c hat, β direkt bestimmen. Beobachtet man nämlich die Spannungserhöhung, die einer Erhöhung von c entspricht, so hat man:

$$\lg c_1 = \lg a + \beta\sigma_1 - \nu(1 - e^{-\lambda c_1 t_1}),$$
$$\lg c_2 = \lg a + \beta\sigma_2 - \nu(1 - e^{-\lambda c_2 t_2}),$$

dies gibt für $c_1 t_1 = c_2 t_2$, d. h. gleiche ε'

$$\lg\frac{c_1}{c_2} = \beta(\sigma_1 - \sigma_2).$$

Die drei andern Konstanten erhält man, wenn man für eine Kurve konstanter Geschwindigkeit zwei auseinander liegende Wertepaare von $\varepsilon' = ct$ und σ bestimmt und für jedes Paar

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \backsimeq \frac{d\sigma}{d\varepsilon'}$$

bestimmt. Die soeben erwähnte Vernachlässigung ist erlaubt, wenn $\frac{d\varepsilon'}{dt}$ groß gegen $\frac{1}{E}\frac{d\varepsilon}{dt}$ ist, bei genügender Überschreitung der Fließgrenze ist das immer der Fall. Man erhält aus

$$\lg c = \lg a + \beta\sigma + \nu(1 - e^{-\lambda\varepsilon}),$$
$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\nu\lambda}{\beta}e^{-\lambda\varepsilon}.$$

Das erste Wertepaar habe ein mittleres ε_1 und liefere ein $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}{}_1$, das zweite ε_2 und $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}{}_2$, dann gibt Division und Logarithmieren

$$\lambda = \frac{\ln\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}\right)_1 : \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}\right)_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}.$$

Hat man λ, so kann man leicht die übrigen Konstanten bestimmen und die Gleichungen nach einem Näherungsverfahren integrieren. Fig. 3 u. 4

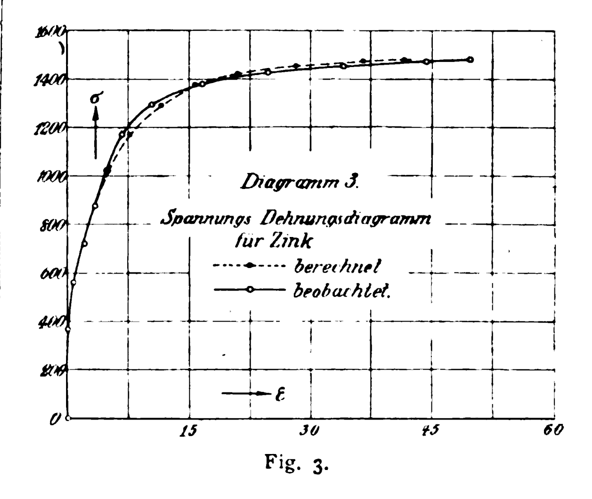


Fig. 3.

zeigen zwei Spannungs-Dehnungsdiagramme für Zink und Flußeisen, die nach dieser Methode gerechnet wurden. Während bei dem Versuch mit Flußeisen die Übereinstimmung eine recht befriedigende ist, stimmt das Zinkdiagramm

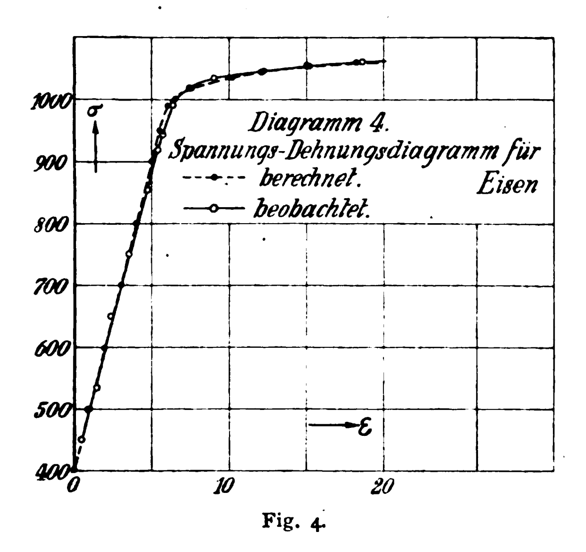


Fig. 4.

gegen große ε zu nicht mehr gut. Dies ist wohl auf die Vernachlässigung des Gliedes $-\mu z$ in Gl. 2 und auf die Annahme $z = 0$ für $t = 0$ zurückzuführen. Daß die Vernachlässigung des μ-Gliedes jedenfalls in dem Sinn wirkt, in dem die berechnete von der beobachteten Kurve abweicht, ist leicht zu zeigen. Vernachlässigung von μ bedeutet eine Vergrößerung von $\frac{dz}{dt}$, d. h.

$$\frac{d\varepsilon'}{dt} = a e^{\beta\sigma - \nu z}$$

nimmt mit wachsendem σ langsamer zu, als wenn $\frac{dz}{dt}$ in seiner wahren Größe eingesetzt würde. Das heißt, das berechnete ε' muß hinter dem beobachteten zurückbleiben, was man auch tatsächlich beobachtet. Daß auch die Annahme $z = 0$ für $t = 0$ in diesem Sinne wirkt, soll gleich gezeigt werden. Die Konstanten ergaben sich beim Eisen zu

$$\nu = 17\ [0],$$
$$\lambda = 1250\ [0],$$
$$\beta = 0{,}068 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{kg}}\right],$$
$$a = e^{-50}\ [\text{sec}^{-1}].$$

β wurde auch aus Versuchen von Cassebaum zu dem oben angegebenen Wert gefunden. Für Zink ergab sich

$$\nu = 2{,}5\ [0],$$
$$\lambda = 200\ [0],$$
$$\beta = 0{,}012 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{kg}}\right],$$
$$a = e^{-18}\ [\text{sec}^{-1}].$$

Die Annahme $z = 0$ für $t = 0$ ist nur dann ohne weiteres zulässig, wenn der Stab noch nicht belastet war oder wenigstens eine längere Ruhepause hinter sich hat. Da aber nur fünf Zinkstäbe zur Verfügung standen und der Vergleich der Theorie mit der Erfahrung erst erfolgte, als die experimentellen Untersuchungen abgeschlossen waren, lagen keine völlig geeigneten Versuche vor. Da die Apparatur, an der ich meine Untersuchungen durchgeführt hatte, abgebaut werden mußte und die Zerreißmaschine für andere Zwecke gebraucht wurde, konnten auch nachträglich keine derartigen Versuche angestellt werden. Der Versuch, die Anfangswerte von z durch Kombination verschiedener Versuchsreihen zu erhalten, war aussichtslos, da man auf diese Weise nur zu ganz rohen Schätzungen kommen kann und gerade der Anfangswert von z ziemlich genau bestimmt werden mußte, wenn man eine wesentliche Verbesserung erreichen will. Daß die Annahme $z = 0$ jedenfalls in demselben Sinn wirkt, wie die Vernachlässigung von $-\mu z$, sieht man sofort ein, wenn man bedenkt, daß

$$\frac{dz}{dt} = \lambda(1 - z)\frac{d\varepsilon'}{dt} - \mu z$$

jedenfalls durch die Vernachlässigung vergrößert wird. D. h. aber, $\frac{d^2\varepsilon'}{dt^2}$ wird verkleinert in Übereinstimmung mit dem früheren.

Bevor ich noch eine Bestimmung von ν und eine Schätzung von μ angebe, möchte ich noch einiges Qualitative zu den Formeln bemerken. Bei den Versuchen mit konstanter Last werden die Abstände einer geometrischen Reihe von Fließgeschwindigkeiten entgegen dem Verhalten des Flußeißens bei Zink mit der Zeit größer und die Fließgeschwindigkeiten nähern sich asymptotisch einem konstanten Wert. Dies geht in der Tat ohne weiteres aus den Formeln hervor. Zu beweisen ist, daß $\ln\frac{d\varepsilon'}{dt}$ keine lineare Funktion der Zeit ist, sondern schwächer abnimmt. Nun war nach Gl. (2a) für $-\sigma = \text{konst} = \sigma_0$

$$\frac{d\varepsilon'}{dt} = a e^{\beta\sigma_0 - \nu z};$$

schreiben wir zur Abkürzung $d e^{\beta\sigma_0} = a_1$ so haben wir:

$$\ln\frac{d\varepsilon'}{dt} = a_1 - \nu z, \qquad (1)$$

$$\frac{dz}{dt} = \lambda(1 - z)\, e^{a_1 - \nu z} - \mu z. \qquad (2)$$

Wenn $\ln\frac{d\varepsilon'}{dt}$ als Funktion von t durch eine Kurve dargestellt werden soll, die mit der Zeit immer flacher wird, so muß $\frac{d^2 z}{dt^2} < 0$ sein, wenn, wie es hier der Fall ist, $\frac{dz}{dt} > 0$ ist. Nun ist

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\nu\lambda\,(1-z)\,e^{a_1 - \nu z}\frac{dz}{dt} - \lambda\frac{dz}{dt}e^{a_1 - \nu z},$$

also tatsächlich < 0 w. z. b. w. Daß $\frac{dz}{dt} >$ ist, sieht man folgendermaßen ein: Im Moment $t = 0$ ist es sicher > 0, da ja bis dahin rasch belastet worden ist. Wenn es aber einmal größer als Null ist, kann es höchstens Null werden und zwar exakt nach unendlich langer Zeit und muß dann Null bleiben, $\frac{d\varepsilon'}{dt}$ selber erreicht dann den Grenzwert $a_1 e^{\nu z \infty}$.

Bei den Spannungs-Dehnungsdiagrammen mit konstanter Belastungsgeschwindigkeit hatten wir gesehen, daß bei Einsetzen des Sinkens der Last zunächst noch ein Weiterdehnen stattfindet. Dies geht unmittelbar aus den Formeln hervor. Wir haben zu setzen (Gl. 1):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{d\varepsilon'}{dt} \quad (E = \text{Elastizitätsmodul}).$$

In unserm Fall ist $\frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} < 0$. $\frac{d\varepsilon'}{dt}$ ist unter allen Umständen > 0. $\frac{d\varepsilon}{dt}$ wird also zunächst noch positiv sein können, erst wenn $\frac{d\varepsilon'}{dt}$ genügend klein geworden ist, beginnt die Dehnung abzunehmen. Man sieht also, daß die Erscheinungen durch die Formeln jedenfalls qualitativ richtig wiedergegeben werden.

Zum Schluß will ich noch eine Methode zur Bestimmung von ν, μ und a angeben. Nimmt man an, man habe einen Versuch so lange fortgesetzt, daß $\frac{dz}{dt} = 0$ geworden ist, d. h.

$$\frac{dz}{dt} = 0 = \lambda\,(1-z)\frac{d\varepsilon'}{dt} - \mu z, \qquad (4)$$

$$\ln\frac{d\varepsilon'}{dt} = \ln a + \beta\sigma - \nu z, \qquad (2\text{b})$$

aus (2) ergibt sich

$$z = \frac{\lambda\frac{d\varepsilon'}{dt}}{\lambda\frac{d\varepsilon'}{dt} + \mu},$$

in (1a) eingesetzt gibt das:

$$\ln\frac{d\varepsilon'}{dt} = \ln a + \beta\sigma - \nu\frac{\lambda\frac{d\varepsilon'}{dt}}{\lambda\frac{d\varepsilon'}{dt} + \mu},$$

trägt man $\ln\frac{d\varepsilon'}{dt}$ als Funktion von $\beta\sigma$ auf, so ergibt sich eine Kurve mit zwei Asymptoten für eins $\frac{d\varepsilon'}{dt} = 0$ und eins $\frac{d\varepsilon'}{dt} = \infty$. Der Abstand der beiden Asymptoten liefert ν. Hat man ν, so kann man aus zwei Punkten der Kurve μ und a bestimmen. Während die Bestimmung von ν aus den zur Verfügung stehenden Werten, vgl. Tabelle II, recht gut durchführbar ist — es ergab sich $\nu = 2{,}5$ in Übereinstimmung mit dem früheren Wert — ist die Bestimmung von a und μ nur eine ziemlich rohe, so daß man mit diesen Werten nicht gut rechnen kann. μ wurde $\sim 10^{-3}\,[\text{sec}^{-1}]$ gefunden. Man wird bei einer Fortsetzung der vorliegenden Arbeit wohl am besten tun, sich zunächst gute Grundlagen für die hier angegebene Bestimmung der Konstanten zu schaffen und von hier aus weiter zu arbeiten.

Herrn Professor Prandtl möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für die Anregung zur Arbeit und für die Unterstützung, die er mir während der Anfertigung zuteil werden ließ, aussprechen.

(Eingegangen 21. Juli 1923.)

Die Störung von Pendel- und Kreiselapparaten durch die Beschleunigung des Fahrzeuges.

Von M. Schuler.

In folgenden Zeilen will ich kurz über die Einwirkung von Beschleunigungen des Fahrzeuges auf Pendel- und Kreiselapparate sprechen und zeigen, wie solche Störungen vermieden werden können.

Geschichtlich bin ich auf diese Fragen durch den Kreiselkompaß gelenkt worden, an dessen Ausbau ich gemeinschaftlich mit Anschütz-Kaempfe in Kiel arbeitete. Vor allem gab den Anstoß hierzu ein Aufsatz von O. Martienssen[1]), in dem er den Fehler des Kreiselkompasses bei Nord-Süd-Beschleunigung des Schiffes berechnete.

Bei einigen durchgeführten Beispielen kam Martienssen zu sehr großen Fehlern des Kompasses und schloß daraus, daß der Kreiselkompaß als genauer Richtungsweiser für die Navigation unbrauchbar sei. Ich stellte mir deshalb die Frage: Lassen sich derartige Beschleunigungsfehler durch entsprechende Konstruktion beheben?

Die Antwort lautet: ja! Und die Lösung ist fast trivial. Andererseits ist sie aber so umfassend gültig für jedes beliebige Pendel und jede beliebige Kreiselanordnung, daß ich mir erlaube, sie hier kurz darzulegen. Natürlich ist

1) Diese Zeitschr. 7, 535ff., 1906.



die Trennung von Schwerkraft und Beschleunigung unmöglich, trotzdem kann man bei der Konstruktion eines mechanischen Apparates, der unter dem Einfluß der Schwere steht, die Größen so wählen, daß durch die auftretenden Beschleunigungen gerade solche Drehmomente auf den Apparat ausgeübt werden, wie sie bei der Änderung des Bewegungszustandes verlangt werden, so daß die Gleichgewichtslage dauernd erhalten bleibt.

Ich will den Leser aber nicht den unübersichtlichen Weg über die Kreiselkompaßgleichungen führen, den ich selbst gehen mußte, um die Lösung zu finden, sondern ich will mit dem einfachen Pendel beginnen.

Durch vertikale Beschleunigungen wird die Gleichgewichtslage eines normalen Fadenpendels nicht gestört. Dagegen kommt es bei horizontalen Beschleunigungen seines Aufhängepunktes ins Schwingen, auch wenn es vorher ruhig gehangen hat. Sobald z. B. ein Eisenbahnzug sich in Bewegung setzt, so schlägt ein darin aufgehängtes Pendel nach rückwärts aus. Aber auch eine Änderung der Bewegungs**richtung** genügt, um einen kräftigen Ausschlag des Pendels hervorzurufen, auch wenn die absolute Geschwindigkeit dieselbe geblieben ist. Anders würde es offenbar nur sein, wenn das Pendel die Länge des Erdradius hätte. Dann kann man sich beliebig auf der Erdoberfläche bewegen, ohne daß das Pendel dadurch im geringsten gestört wird. Denn sein Schwerpunkt bleibt immer im Erdmittelpunkt und damit in Ruhe. Allerdings ist die Erde keine genaue Kugel sondern ein Ellipsoid. Das Pendel muß genau gesprochen die Länge des Krümmungshalbmessers haben. Dieser ist in verschiedenen Breiten etwas verschieden, und am Äquator ist auch der Krümmungshalbmesser in der O—W-Ebene und in der N—S-Ebene nicht ganz gleich. Doch sind die Unterschiede nur Größen zweiter Ordnung, so daß bei den folgenden Betrachtungen die Erde als Kugel vorausgesetzt sei.

Natürlich ist ein solches Fadenpendel unausführbar, doch erreicht man dasselbe mit einem physischen Pendel, das die gleiche Schwingungszeit hat wie ein Fadenpendel von der Länge des Erdradius. Das ergibt die Bedingung:

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{R}{g}} = 84 \text{ Minuten.} \tag{1}$$

Zum Beweis betrachte man Fig 1. Das Fahrzeug bewege sich mit einer beliebigen Geschwindigkeit v in der Zeichenebene. Ferner bedeute:

$R =$ Erdradius,
$\omega =$ Winkelgeschwindigkeit des Erdradius,
$v = R \cdot \omega =$ Geschwindigkeit des Fahrzeuges,
$\gamma = R \cdot \frac{d\omega}{dt} =$ Beschleunigung des Fahrzeuges, (2)
$\Theta =$ Trägheitsmoment des physischen Pendels,
$A =$ Aufhängepunkt " " "
$S =$ Schwerpunkt " " "
$a =$ Abstand: Aufhängepunkt — Schwerpunkt,
$\omega_1 =$ Drehgeschwindigkeit des Pendels.

Daraus ergibt sich:

$$T = 2\pi \sqrt{\Theta / mga} = \text{Schwingungszeit des Pendels, und} \tag{3}$$

$$\frac{d\omega_1}{dt} = \frac{\gamma \cdot m \cdot a}{\Theta}, \tag{4}$$

d. h. unter den beschleunigenden Momenten erfährt das Pendel bestimmte Änderungen seiner Drehgeschwindigkeit.

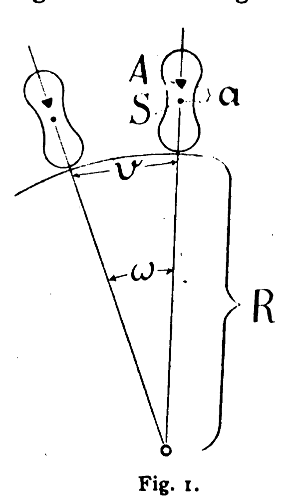


Fig. 1.

Ein Beobachter auf der Erde nennt nur dann ein Pendel in Ruhe, wenn die Drehgeschwindigkeit des Pendels immer gleich ist der Drehgeschwindigkeit der Erdschwere, d. h. $\omega_1 = \omega$. Ist nun zu Anfang der Fahrzeugbewegung das Pendel in Ruhe und damit diese Bedingung erfüllt gewesen, dann wird es dauernd der Fall bleiben, wenn $\frac{d\omega_1}{dt} = \frac{d\omega}{dt}$. Das erfordert aber nach den Gl. (2) und (4):

$$\gamma \cdot \frac{ma}{\Theta} = \gamma \cdot \frac{1}{R}.$$

Für den Fall $\gamma = 0$ ist diese Bedingung immer erfüllt; das heißt: wenn das Fahrzeug mit gleichförmiger Geschwindigkeit in einer bestimmten Ebene sich bewegt, dann ist jedes Pendel gleichberechtigt. Störungen können nicht eintreten. Kommen aber Beschleunigungen des Fahrzeuges vor, dann muß

$$\frac{\Theta}{mga} = \frac{R}{g} \tag{5}$$

sein, sonst ist die Bedingung nicht erfüllt. Die Schwingungszeit des Pendels ergibt sich damit nach Gl. (3):

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{R}{g}} = 84 \text{ Minuten.}$$

Ein derartiges Pendel, wenn es einmal zur Ruhe gekommen ist, bleibt immer in seiner Gleichgewichtslage und zeigt die Lotlinie an, die an der betreffenden Stelle der Erdoberfläche herrscht, gleichgültig wie das Fahrzeug sich bewegt. Ein solches physikalisches Pendel ist aber immer noch unausführbar, denn selbst bei 20000 kg und 4 m Massenabstand würde man nur 0,6 Mikron Schwerpunkttieferlage erhalten.

Hier kommt uns die Natur mit ihren Kreiselgesetzen zu Hilfe, und ich behaupte nun, daß ein Kreisel, der durch die Schwerkraft in seiner Gleichgewichtslage gehalten wird, dann bei beliebigen Bewegungen auf der Erdoberfläche nicht aus seinem Gleichgewicht gebracht wird, wenn er eine Schwingungszeit von 84 Minuten besitzt. Dabei ist die Anordnung des Kreisels ganz gleichgültig. Das einzige Erfordernis ist die richtige Abstimmung der Schwingungszeit. Es ist dies aber auch die einzige Möglichkeit, die Störungen der Beschleunigungen auszuschalten. Ich will dies an zwei Beispielen beweisen: einem Kreisel mit vertikaler Achse (einem „Kreiselpendel" oder „künstlichen Horizont") und einem Kreisel mit horizontaler Achse (einem „Kreiselkompaß").

In Fig. 2 ist ein Kreisel mit vertikaler Achse dargestellt. Der Kreiselkörper dreht

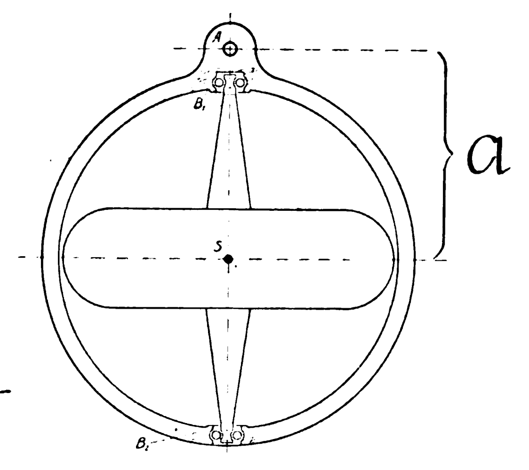


Fig. 2.

sich in zwei Kugellagern B_1 und B_2. Der Aufhängepunkt, der mit A bezeichnet ist, bildet eine Spitze oder eine Kugel, so daß das Kreiselpendel nach jeder Seite frei schwingen kann. S ist der Schwerpunkt des Pendels, a der Abstand des Aufhängepunktes vom Schwerpunkt. Die Kreiselachse wird also durch das Schweremoment $m \cdot g \cdot a \cdot \sin\beta$ in die vertikale Richtung gezogen, bei einem Neigungswinkel β gegen die Vertikale. Wird der Kreisel durch einen Motor angetrieben und auf gleichen Umdrehungszahlen gehalten, so hat er einen bestimmten Impuls J, und das Pendel beschreibt nach den Kreiselgesetzen einen Kegelmantel mit der Umlaufszeit:

$$T = 2\pi \cdot \frac{J}{mga}. \tag{6}$$

Wir wollen nun einen Augenblick von der Erdrotation absehen, um das Mitschleppen konstanter Glieder bei den Rechnungen zu vermeiden. Jeder Geschwindigkeit v des Fahrzeuges entspricht wieder eine Winkelgeschwindigkeit ω des Erdradius. Damit der Kreisel diese Drehung mitmacht, muß ein Moment in der dazu senkrechten Ebene auf ihn ausgeübt werden, das sich nach Gl. (7) berechnet:

$$mga \cdot \sin\beta_1 = \omega \cdot J \cdot \cos\beta_1. \tag{7}$$

Man erkennt dies am besten aus Fig 3. Die Winkel ω und β_1 bilden ein sphärisches

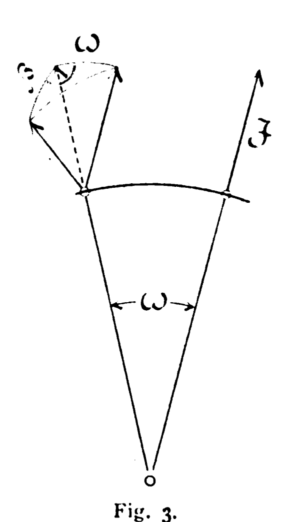


Fig. 3.

Dreieck, wobei β_1 senkrecht auf ω steht. Aus Gl. (7) berechnet sich für jede Geschwindigkeit v die zugehörige Gleichgewichtslage des Kreisels:

$$\operatorname{tg}\beta_1 = \frac{J}{mga} \cdot \frac{v}{R}.$$

Die Differentiation dieser Gleichung ergibt mit genügender Genauigkeit für kleine Winkel β_1:

$$\frac{d\beta_1}{dt} = \frac{J}{mga} \cdot \frac{d\omega}{dt}. \tag{8}$$

Andererseits greifen die beschleunigenden Kräfte im Aufhängepunkt an, während die Massenkräfte im Schwerpunkt wirken. Es ergibt sich daraus ein Moment auf den Kreisel:

$$\gamma \cdot m \cdot a = m \cdot a \cdot R \frac{d\omega}{dt}$$

in der Ebene des Winkels ω.

Dieses Moment bewirkt eine Präzession des Kreisels in der dazu senkrechten Ebene, also in der des Winkels β, die sich berechnet:

$$\frac{d\beta_2}{dt} = \frac{R \cdot ma}{J} \cdot \frac{d\omega}{dt}. \qquad (9)$$

Wird nun bei einer Beschleunigung des Fahrzeuges die Präzession des Kreisels immer gleich der Änderung der Gleichgewichtslage, so kann der Kreisel nicht ins Schwingen kommen, d. h. für

$$\frac{d\beta_1}{dt} = \frac{d\beta_2}{dt}$$

besteht Gleichgewicht. Die Gl. (8) und (9) ergeben für diesen Sonderfall die Bedingung:

$$\frac{J}{mga} \cdot \frac{d\omega}{dt} = \frac{Rma}{J} \cdot \frac{d\omega}{dt}.$$

Diese Gleichung ist für $\frac{d\omega}{dt} = 0$ immer erfüllt. Für den Fall einer gleichmäßigen Rotation ist also jedes Kreiselpendel gleichberechtigt. Treten aber beschleunigte Bewegungen auf, dann muß

$$\left(\frac{J}{mga}\right)^2 = \frac{R}{g} \qquad (10)$$

sein, damit Gleichgewicht besteht. Das heißt aber, wenn wir Gl. (6) der Schwingungszeit betrachten:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{R}{g}} = 84 \text{ Minuten.}$$

Aus dem Aufbau der Gleichung ersieht man auch, daß dies die einzige mögliche Lösung ist. Wird die Schwingungszeit anders gewählt, dann müssen sich immer Störungen des Kreisels ergeben. Andrerseits ist es gleichgültig, in welchem Sinne der Kreisel rotiert und ob der Schwerpunkt oberhalb oder unterhalb des Unterstützungspunktes liegt, denn sowohl J wie a kommen nur im Quadrat vor. Ein Kreisel, der auf der Spitze tanzt, ist also völlig gleichberechtigt mit dem in Fig. 2 dargestellten Kreiselpendel, wenn er nur seinen Präzessionskegel in 84 Minuten beschreibt. Man kann nach diesem Prinzip einen künstlichen Horizont bauen. Allerdings wird die Kreiselachse zur Vertikalen stets um einen Winkel β_1 geneigt sein, der sich aus der Bewegungsgeschwindigkeit errechnet. Für den auf 84 Minuten Schwingungszeit abgestimmten Kreisel ergibt sich:

$$\beta_1 = \frac{v}{\sqrt{Rg}} = \frac{v(\text{m/sec})}{7900}.$$

Dabei ist natürlich der größte Anteil dieses Winkels auf die Erddrehung zurückzuführen; denn der Kreisel macht keinen Unterschied, ob die Geschwindigkeit durch die Erddrehung oder durch die Bewegung des Fahrzeuges auf der Erde entsteht. Für den Äquator errechnet man z. B.:

$$\beta_A = 3^0 20'.$$

Dies ist aber schon ein ganz beträchtlicher Winkel.

Will man die Korrekturrechnungen sparen, so kann man zwei gleiche Kreisel benutzen, von denen der eine im rechten und der andere im linken Sinne läuft. Dann wird das eine Mal β_1 positiv, das andere Mal negativ, und bei der Mittelbildung fällt der Winkel β_1 heraus. Wir erhalten so die wahre Lotlinie. Dagegen ist die Differenz der beiden Winkel proportional der Geschwindigkeit des Fahrzeuges gegen den Raum.

Zum Schluß komme ich auf den verwickeltsten Fall: den Kreisel mit horizontaler Achse, der bei dem Kreiselkompaß Verwendung findet. Die Anordnung ergibt sich aus Fig. 4. Der

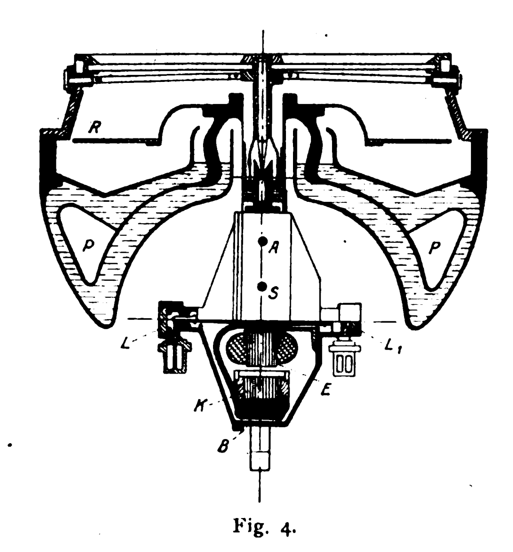


Fig. 4.

Kreisel (K), der sich in den Kugellagern (L und L_1) dreht, wird durch einen elektrischen Drehstrommotor (E) angetrieben und ist vollständig in einer Kappe (B) eingeschlossen. Das Kreiselsystem ist an einem eisernen Hohlring (P), der möglichst reibungsfrei in Quecksilber schwimmt, so aufgehängt, daß die Kreiselachse durch die Schwerkraft stets in der horizontalen Lage gehalten wird. Denn der Auftriebpunkt (A) des Schwimmers liegt eine bestimmte Strecke a oberhalb des System-Schwerpunktes (S). Die Erddrehung wirkt auf einen derartigen Kreisel so ein, daß seine Gleichgewichtslage der Meridian ist. Um diese Gleichgewichtslage schwingt

der Kreisel hin und her, bis er durch eine angebaute Dämpfungseinrichtung zur Ruhe gebracht wird. Der Kurs kann an der Rose (R) abgelesen werden, auf der die Richtung der Kreiselachse mit N—S bezeichnet ist. Die Schwingungszeit eines solchen Kreiselkompasses um den Meridian ist[1]):

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{J}{mgau\cos\varphi}}. \qquad (11)$$

u ist die Winkelgeschwindigkeit der Erddrehung und φ die geographische Breite.

Ich behaupte nun, daß ein Kreiselkompaß nur bei einer Schwingungszeit von 84 Minuten störungsfrei arbeitet. Der Beweis kann ähnlich erbracht werden, wie vorhin bei dem Kreiselpendel. Nur liegen jetzt die Ausschlagswinkel des Kreisels, die man betrachten muß, in der Horizontalebene.

Die Gleichgewichtslage des Kreiselkompasses liegt auf einem fahrenden Schiffe um einen Winkel δ gegen die N—S-Linie verdreht, wie aus Fig. 5 ohne weiteres hervorgeht, die eine Aufsicht auf die Horizontalebene darstellt.

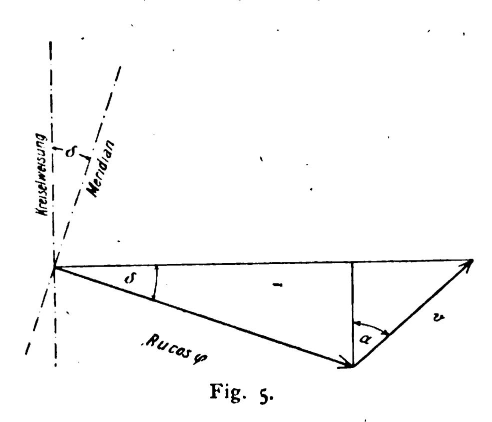


Fig. 5.

$R \cdot u \cdot \cos\varphi$ ist die Bewegungsgeschwindigkeit durch die Erddrehung allein. Hierdurch stellt sich der Kompaß in die N—S-Richtung ein.

Kommt nun eine Schiffsgeschwindigkeit v unter dem am Kompaß abgelesenen Kurswinkel α hinzu, so stellt sich der Kompaß senkrecht zu der Resultante beider Geschwindigkeiten. Es errechnet sich so ein „Fahrtfehler“:

$$\sin\delta = \frac{v \cdot \cos\alpha}{Ru \cdot \cos\varphi}. \qquad (12)$$

Dieser Winkel ist nur von Erd- und Schiffsbewegung, nicht aber von der Konstruktion des Kreiselkompasses abhängig.

Andererseits verursacht eine Fahrtbeschleunigung γ_N in Richtung der Kreiselachse ein Drehmoment in der Vertikalebene und damit eine Präzession des Kreisels in der Horizontalebene. Der Präzessionswinkel μ berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$\sin\mu = \frac{ma}{J} \cdot \int_0^T \gamma_N dt.$$

Das Integral wird uns von der Natur ausgewertet. Wenn wir die Zeit von der Abfahrt des Schiffes nehmen, so ist

$$\int_0^T \gamma_N \cdot dt = v \cdot \cos\alpha$$

gleich der Geschwindigkeit des Schiffes in Richtung der Kreiselachse. Und so erhalten wir schließlich:

$$\sin\mu = \frac{ma}{J} \cdot v \cdot \cos\alpha. \qquad (13)$$

Wenn dauernd Gleichgewicht bestehen soll, so muß $\mu = \delta$ sein. Und daraus ergibt sich:

$$\frac{J}{mga \cdot u \cdot \cos\varphi} = \frac{R}{g},$$

d. h. eine Schwingungszeit des Kreiselkompasses von 84 Minuten. Diese Forderung kann allerdings nur für eine bestimmte geographische Breite erfüllt werden, da die Schwingungszeit vom Cosinus der geographischen Breite abhängt. Man wird also den Kompaß für eine mittlere geographische Breite abstimmen, auf der er normalerweise gebraucht wird. Die Kreiselkompasse werden, seitdem ich diese Bedingungsklausel aufgestellt habe, sowohl von der deutschen Firma Anschütz & Co., wie von ausländischen Firmen nach dieser Regel gebaut. Auf Fig. 4 erkennt man den in eigentümlicher Weise über den Kreisel heruntergezogenen Schwimmer. Es hat dies den Zweck, gerade diejenige Schwerpunkttieferlage zu erhalten, die eine Schwingungszeit von 84 Minuten ergibt. Dagegen ist es, soviel ich weiß, bisher noch nicht gelungen, einen künstlichen Horizont zu bauen, der volle 84 Minuten Schwingungszeit besitzt. Die längsten Schwingungszeiten, die ich bisher im Laboratorium erreicht habe, waren etwa 30 Minuten. Doch sind hier nur rein technisch konstruktive Schwierigkeiten zu überwinden. Nachdem einmal der Wegweiser gefunden ist, wie man zum Ziele gelangen kann, wird es durch geschickte Kreiselanordnung wohl bald möglich sein, auch das Ideal zu verwirklichen.

Oben ergab sich, daß ein Kreiselhorizont mit zwei gegenläufigen Kreiseln gleichzeitig auch die Geschwindigkeit des Fahrzeuges anzeigt. Und es wäre das Ideal eines Fliegers erreicht, wenn er ein ungestörtes Pendel besäße und

1) Näheres bei F. Klein und A. Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels, Bd. IV, S. 845ff.

gleichzeitig die Geschwindigkeit seiner Fortbewegung ablesen könnte. Die Richtung seiner Bewegung gibt ihm der Kreiselkompaß. Es ist dies einfach die O—W-Linie der Kompaßrose. Eine Schwierigkeit entsteht erst dadurch, daß die Erddrehung mit berücksichtigt werden muß; denn der Flieger will ja nur seine Geschwindigkeit gegen Erde kennen. Der Kreiselapparat gibt aber die gesamte Geschwindigkeit, und er muß hiervon die Erddrehung abziehen, um die Geschwindigkeit des Flugzeuges gegen Erde zu erhalten. Dazu muß er aber die Richtung und Neigung der Erdachse kennen. Mit einer Magnetnadel diese Bestimmungen zu machen, ist ganz aussichtslos, da die Genauigkeit bei weitem nicht ausreicht. Es bleibt nur übrig, zu Stern- oder Sonnenpeilungen zu greifen. Dazu benötigt der Flieger aber:

- ein Chronometer,
- einen Winkelmeßapparat,
- ein Jahrbuch mit den vorausberechneten Sternorten,
- das Kreiselpendel, das als künstlicher Horizont dient.

Man sieht also, daß der Flieger die gleichen Hilfsmittel benötigt wie der Seemann bei seiner Ortsbestimmung, nur benützt dieser als Horizont die See, während der Flieger einen künstlichen Horizont braucht. Mehr erreichen zu wollen, z. B. durch Addition von Beschleunigungsdrücken die Geschwindigkeit zu registrieren, ist ein ganz unmögliches Beginnen. Denn die Schwierigkeit besteht ja darin, daß die Richtung der Erdachse bestimmt werden muß, und dies ist eben nur durch Beobachtung von Gestirnen möglich.

Die große Bedeutung eines künstlichen Horizonts besteht darin, daß mit seiner Hilfe jederzeit eine Ortsbestimmung gemacht werden kann. Es ist so möglich, auf dem Flugzeug ebenso wie jetzt auf dem Schiff eine richtige Navigation mit Bestimmung der Abtrift und mit Kursverbesserung durchzuführen. Es ist doch zu erwarten, daß in 20—30 Jahren Flüge von Europa nach Amerika keine Seltenheit sein werden. So große Strecken kann man aber nur sicher überfliegen, wenn durch einen Kreiselhorizont eine gute Navigation gewährleistet ist. Man kann wohl hoffen, daß aufbauend auf obigen Darlegungen in bedeutend kürzerer Zeit ein künstlicher Horizont von genügender Genauigkeit geschaffen werden kann. Auch für die Schiffahrt wäre ein solcher Apparat von großem Nutzen, da es dann möglich wäre, auch bei schlecht sichtbarem Wasserhorizont und auch nachts Ortsbestimmungen durchzuführen.

Zusammenfassung.

Wenn man am Schluß die obigen Betrachtungen zusammenfaßt, so besteht das interessante Ergebnis darin, daß die verschiedenen betrachteten mechanischen Apparate nur bei einer Eigenschwingungszeit von 84 Minuten keine Störungen durch beliebige Bewegungen des Fahrzeuges erleiden. Es liegt hier offenbar ein allgemeines Gesetz zugrunde, das etwa so lautet:

Ein schwingungsfähiges mechanisches System, auf dessen Schwerpunkt eine zentrale Kraft wirkt, wird bei beliebigen Bewegungen auf einer Kugelschale um das Kraftzentrum dann nicht zu Schwingungen angeregt, wenn seine Schwingungszeit gleich ist der eines Pendels von der Länge des Kugelradius in dem wirkenden Kraftfeld. Den allgemeinen Beweis des Satzes muß ich allerdings schuldig bleiben. Ich habe ihn in dieser Arbeit nur für die wichtigsten typischen Anordnungen durchgeführt. Die Schwierigkeit eines allgemeinen Beweises erkennt man daraus, daß bei den einzelnen Systemen ganz verschiedene Ausgangsgleichungen zugrunde gelegt werden mußten. In nebenstehender Tabelle sind die Hauptgleichungen noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Bei dem Fadenpendel beweist die Anschauung ohne weiteres den Satz. Bei dem phy-

Tabelle der Hauptgleichungen.

1. Physisches Pendel	2. Kreisel-Pendel	3. Kreisel-Kompaß
$T = 2\pi\sqrt{\frac{\Theta}{m g a}}$	$T = 2\pi \cdot \frac{J}{m g a}$	$T = 2\pi\sqrt{\frac{J}{m g a \cdot u \cdot \cos\varphi}}$
$\frac{d\omega}{dt} = \frac{\gamma}{R}$	$\frac{d\beta_1}{dt} = \frac{J}{m g a} \cdot \frac{d\omega}{dt}$	$\sin\delta = \frac{v \cdot \cos\alpha}{R \cdot u \cdot \cos\varphi}$
$\frac{d\omega_1}{dt} = \frac{\gamma \cdot m a}{\Theta}$	$\frac{d\beta_2}{dt} = \frac{R \cdot m a}{J} \cdot \frac{d\omega}{dt}$	$\sin\mu = \frac{m a}{J} \cdot v \cdot \cos\alpha$
für $d\omega = d\omega_1$	für $d\beta_1 = d\beta_2$	für $\delta = \mu$
$\frac{\Theta}{m g a} = \frac{R}{g}$	$\left(\frac{J}{m g a}\right)^2 = \frac{R}{g}$	$\frac{J}{m g a \cdot u \cdot \cos\varphi} = \frac{R}{g}$



sischen Pendel liefert die Drehung des Erdradius in der Bewegungsrichtung des Fahrzeuges die Bedingungsgleichungen, während bei dem Kreiselpendel der Ausschlagwinkel in der zur Bewegung senkrechten Vertikalebene maßgebend ist. Bei dem Kreiselkompaß muß dagegen die Präzession des Kreisels in der Horizontalebene in Beziehung gebracht werden zu dem Fahrtfehler des Kompasses.

Es ist vielleicht bezeichnend für menschliches Schaffen, daß ich gerade über die verwickelten und unübersichtlichen Gleichungen des Kreiselkompasses durch Rechnung auf die Erkenntnis dieses einfachen und klaren Zusammenhanges geführt wurde.

Kiel, Juli 1923.

(Eingegangen 8. Juli 1923.)

Lichtelektrische Ströme von hundert Ampère?

Erwiderung von W. Schottky.

Den kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Erklärungsversuchen der Herren Dällenbach und Jahn[1]) zu den von uns beschriebenen Erscheinungen in Großgleichrichtern[2]) mit metallischem Gehäuse vermag ich mich aus Gründen, die zum Teil schon in unserer Arbeit diskutiert sind, nicht anzuschließen, da sie weder die Absolutgröße noch den Sättigungscharakter der beobachteten Gehäuseströme wirklich plausibel zu machen vermögen.

Ein geeigneterer Weg, die auch von uns betonte quantitative Seltsamkeit des Effekts verständlicher zu machen, scheint mir in anderer Richtung zu liegen, und ich darf vielleicht bei dieser Gelegenheit schon ein paar Worte darüber sagen, obgleich wir mit der begonnenen Nachprüfung der experimentellen Schlußfolgerungen noch in den ersten Anfängen stehen.

Ich halte es für möglich, daß es zwar die Energie der durch die Hauptentladung angeregten Quecksilberatome ist, die zur Auslösung der beobachteten starken Ströme aus der Gehäusewand dient, daß diese Energie aber nicht nur in Form von Strahlung, sondern auch noch auf anderem Wege zu der inneren Oberfläche des Gehäuses gelangt.

Wie A. Günther-Schulze gezeigt hat[3]), treten in technischen Quecksilberdampfentladungen Dampfstrahlgeschwindigkeiten bis über 10 m pro Sekunde auf. Andererseits ist es bekannt, wenn auch noch keine hinreichenden quantitativen Daten darüber vorliegen, daß die Resonanzstrahlung des Quecksilbers, wenn sie einmal angeregt ist, sich in reinem und nicht zu verdünntem Quecksilberdampf wegen der fortwährenden Wiederabsorption verhältnismäßig lange in einem gegebenen materiellen Volumenelement des Dampfes aufhält und gewissermaßen nur durch Diffusion an die Wände gelangt. Es ist deshalb anzunehmen, daß bei genügend großer Strahlgeschwindigkeit jedes Strahlungsquant, mag es entstanden sein, wo es wolle, durch Mitführung an diejenigen Teile des Apparates gelangt, wo sich das Quecksilber kondensiert. Das ist aber das Gehäuse.

Hierdurch wäre die Energiebilanz des Vorgangs im Sinne des Einsteinschen Äquivalenzgesetzes bereits erheblich verbessert, da jetzt nicht nur die Energie im freibrennenden Teile des Lichtbogens in Frage käme, sondern mindestens noch die im Kathodenbecher. Setzen wir — übrigens in Übereinstimmung mit den obengenannten Verfassern — den für die Anregung der wirksamen Strahlung maßgebenden Potentialfall mit 10 Volt an, so erhalten wir bei einem Betriebsstrom von 500 Amp. eine verfügbare Leistung von $10 \cdot (500 - 100) =$ 4000 Watt. Würde diese Leistung voll in wirksame Strahlung 2537 umgesetzt und würde pro Quant $h\nu$ ein Elektron erzeugt, so ergäben sich immerhin bei dieser Frequenz 800 Amp. Gehäusestrom. Der beobachtete Gehäusestrom von 93 Amp. liegt dann jedenfalls nicht mehr von vornherein außerhalb des Wahrscheinlichen. Zugleich wäre bei diesem Erklärungsversuch eine plausible Begründung für die Abhängigkeit der relativen lichtelektrischen Ausbeute von der Betriebsstromstärke gewonnen, da mit zunehmendem Betriebsstrom die Dampfstrahlgeschwindigkeit immer größer wird und dadurch die zunächst sicher vorhandenen Verluste von wirksamer Strahlung immer kleiner werden, die durch Absorption am Kathodenbecher usw. entstehen.

Nun zu dem von den Herren Dällenbach und Jahn herangezogenen Vergleich mit direkten Messungen der Ausbeute des lichtelektrischen Effektes pro absorbierter Strahlungseinheit. Die höchste bisher erzielte Ausbeute war nach Pohl und Pringsheim[1]) 0,0015 Coulomb pro Grammkalorie aufgenommener Strahlung bei der Wellenlänge 0,365 μ.

1) Diese Zeitschr. **24**, 265—269, 1923.

2) M. Schenkel u. W. Schottky, Über die Beteiligung des metallenen Gehäuses an den Entladungsvorgängen in Großgleichrichtern. Wissenschaftl. Veröffentlichungen des Siemenskonzerns, Bd. **2**, S. 252—274, 1922.

3) Dissoziation, Temperatur und Dampfdruck im Quecksilberlichtbogen. Zeitschr. f. Physik **11**, 260—283, 1922.

1) Verhandlungen der deutschen Gesellschaft **15**, 173, 1913.



Bei uns wäre dagegen die Ausbeute $\frac{93}{4000}$ Amp. pro Watt = 0,023 Amp. pro Watt oder 0,0055 Coulomb pro Kalorie. Das ist immerhin fast 4 mal mehr als die bisherige Höchstausbeute. Nun sind mir allerdings noch keine Ausbeutemessungen bei den für uns in Frage kommenden kürzeren Wellenlängen bekannt, die eine Vervierfachung des bisherigen günstigsten Effekts mit Sicherheit ausschließen könnten.

Immerhin wird man eine so hohe lichtelektrische Ausbeute nicht gerade für wahrscheinlich halten. Hier ist jedoch noch ein neuartiger Umstand zu berücksichtigen, den ich schon in einem an Herrn Günther-Schulze gerichteten Brief vom 11. Dez. 1922 zur Diskussion stellte. Es ist durchaus nicht sicher, daß die Resonanzstrahlung, die ja während ihrer Lebensdauer und während ihres Transportes an die Kondensationsstelle des *Hg*-Dampfes außerordentlich oft ihre Träger wechselt und teils in freiem Zustande, teils als Anregungsenergie des Atoms die Bahn von ihrem Entstehungs- bis zu ihrem Vernichtungspunkt durchläuft, im letzten Augenblick, ehe sie auf das Gehäuse auftrifft, sich gerade in freiem Zustande befindet; sie kann ebensogut das letzte Stück gewissermaßen auf dem Rücken eines der auf die Wand zufliegenden Quecksilberatome durchlaufen. Diese Annahme gewinnt eine quantitative Stütze durch folgende Überschlagsrechnung.

Aus den Absorptionsmessungen an der Linie 2537 von Füchtbauer und Joos (Ann. d. Phys. **71**, 204—227, 1923) ergibt sich die Länge, innerhalb deren eine Welle von 2537 Å in Quecksilberdampf von 1000 mm Druck absorbiert wird, bei 100° C gleich 0,067 cm. Dabei ist der Absorptionsbereich nur aus der Dopplerverschiebung berechnet, da, wie die zitierten Autoren zeigen, bei Drucken unter etwa 10 cm *Hg* für alle untersuchten Fremdgase die Druckverbreiterung klein ist gegen die Dopplerverbreiterung. Ebenso ist für die spektrale Verteilung der reemittierten Strahlung nur die Dopplerverbreiterung berücksichtigt.

Die Druck- und Temperaturverhältnisse bei der Kondensation am Gehäuse betragen nach den Untersuchungen von Günther-Schulze bei stärkeren Kondensationsströmen etwa 100° C und dementsprechend einen Druck von ca. 230 μ *Hg*. Die „Absorptionslänge" für die Strahlung wäre also am Gehäuse etwa gleich $\frac{1}{230} \cdot 0{,}067$ cm $= 3 \cdot 10^{-4}$ cm anzunehmen; bei höheren Dichten entsprechend kleiner. Man kann also annehmen, daß ein Strahlungsquant, welches von einem weniger als etwa $2 \cdot 10^{-4}$ cm von der Gehäusewand entfernten Atom emittiert wird, mit großer Wahrscheinlichkeit an der Wand absorbiert wird, während die von weiter entfernten Atomen ausgesandten Quanten die größere Chance haben, noch vorher von einem anderen Atom absorbiert zu werden. Infolgedessen müßte die Zeit, die ein Atom zum Durchfliegen von $2 \cdot 10^{-4}$ cm braucht, in die Größenordnung der Lebensdauer des angeregten Zustandes kommen, damit ein Transport zur Wand auf dem Rücken eines Atoms Wahrscheinlichkeit gewinnt. Bei einer geschätzten Lebensdauer von 10^{-8} Sekunden würde das bei Atomgeschwindigkeiten von $2 \cdot 10^4$ cm/sec erreicht sein. Bei der Frage, ob diese Geschwindigkeiten in unserem Fall realisiert sind, hat man zu entscheiden, ob es die geordneten oder ungeordneten (thermischen) Geschwindigkeiten der Atome sind, die hier in Frage kommen, und eine einfache Überlegung ergibt, daß die ungeordnete Bewegung mit ins Spiel kommt, wenn, wie zu vermuten, die freie Weglänge der Atome (auch der angeregten) größer ist als die eines Strahlungsquantes. Nun ist aber die mittlere thermische Geschwindigkeit der *Hg*-Atome bei etwa 400° absolut[1]) in der Tat etwa $2 \cdot 10^4$ cm/sec. Rechnet man noch dazu die geordnete Geschwindigkeit von derselben Größenordnung, so kommt man in der Tat zu dem Schluß, daß die Möglichkeit einer wesentlich konvektiven Übertragung der Strahlungsquante an die Wand durchaus als gegeben zu betrachten ist.

Damit wäre aber der für die Elektronenauslösung an der Gefäßwand maßgebende Prozeß nicht mehr als der gewöhnliche lichtelektrische anzusehen, sondern als ein Prozeß, der in den von J. Franck und seinen Mitarbeitern untersuchten Stößen 2. Art von angeregten Gasatomen auf andere Gasatome sein Analogon besitzt. Nur würde hier die Anregungsenergie nicht zu Umsetzungen der getroffenen Gasatome, sondern zu Umsetzungen in der Oberfläche eines festen (metallischen) Körpers benutzt werden, und es könnten prinzipiell alle diejenigen Prozesse dadurch ausgelöst werden, deren Energieverbrauch kleiner ist als die zur Verfügung stehende Energie des angeregten Atoms. Das ist nun in der Tat bei der Auslösung von Elektronen durch ein $h\nu$-Quant, das 4,9 Volt entspricht, der Fall, da die Austrittsarbeiten der Elektronen ja bei allen untersuchten Metallen unter 5 Volt liegen. Speziell wäre natürlich derjenige Mecha-

1) Dies wäre nach Günther-Schulze etwa die Temperatur in der Nähe der Wand.



nismus zu betrachten, bei dem das Elektron des angeregten Atoms selbst dasjenige ist, welches beim Auftreffen des Atoms auf die Oberfläche zur Emission gelangt.

Über die Ausbeute dieses vermuteten neuen Effektes, den ich als konvektiven lichtelektrischen Effekt bezeichnen möchte, liegen natürlich noch keine experimentellen Ergebnisse vor, und es steht vor der Hand nichts im Wege, diese Ausbeute höher als die des gewöhnlichen lichtelektrischen Effektes anzunehmen. Dann wäre aber der Widerspruch mit den bisherigen lichtelektrischen Ausbeutemessungen nicht mehr bedenklich, und es wäre als selbstverständlich nur zu fordern, daß die Ausbeute nicht $\geqq 1$ ist, was bei den oben angegebenen Maximalwerten von ca. $^1/_{10}$ durchaus erfüllt ist.

Untersuchungen, die durch die hier sich bietenden Probleme angeregt werden, sind im Gleichrichter-Laboratorium der Siemens-Schuckert-Werke im Gange; doch würden wir es nur begrüßen, wenn das Problem gleichzeitig auch von anderer Seite in Angriff genommen und wir durch entscheidende Ergebnisse, gleichviel ob positiver oder negativer Art, unterstützt würden. Die von den Herren Dällenbach und Jahn beigebrachten Überlegungen und ihre mit den unseren übrigens vollkommen konformen Experimente scheinen mir das jedoch noch nicht zu leisten.

(Eingegangen 6. August 1923.)

BESPRECHUNGEN.

A. Schulze, Die elektrische und Wärme-Leitfähigkeit. 1. Lieferung (Bd. II, Teil II, Heft 6 der Metallographie von W. Gürtler.) gr. 8°. VIII u. 185 S. Mit 36 Abb. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1923. Grdz. geh. M. 11.25.

Gürtlers umfassend angelegtes Hand- und Lehrbuch der Metallographie ist für den Praktiker bestimmt. Einzelne Teile bringen jedoch auch dem reinen Physiker Wertvolles. Vom Standpunkt des letzteren aus ist im folgenden gesprochen.

In der vorliegenden ersten Lieferung des 6. Heftes gibt Schulze eine kritische Zusammenstellung des wichtigsten Beobachtungsmaterials über die Beziehung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle (ohne Legierungen) und einiger sonstiger Elemente zu verschiedenen anderen physikalischen Größen. Den weitaus größten Teil des Raumes nimmt die Temperaturabhängigkeit einschließlich Supraleitung ein. Weiterhin werden je auf wenigen Seiten behandelt: Die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Modifikationsänderung, Schmelzen, Verformung, Druck, Magnetfeld, Wechselstrom, Belichtung, Struktur, Schichtdicke und Pulverisierung. Den Schluß bildet eine kurze Übersicht über die verschiedenen Theorien der metallischen Leitung in enger Anlehnung an die jüngst erschienene Darstellung von K. Siebel.

Ein Bedürfnis nach einer Zusammenstellung des umfangreichen, zerstreuten und teilweise schwer zugänglichen Zahlenmaterials ist sicher vorhanden. Landolt-Börnsteins Tabellen bringen nur die nach dem berufenen Urteil Holborns gegenwärtig besten Werte; andere Darstellungen der metallischen Leitung beschränken sich auf eine mehr oder minder kleine Auswahl. Wer auf diesem Gebiet arbeitet, wird daher für eine vollständige Sammlung des Beobachtungsmaterials dankbar sein.

Die Vollständigkeit scheint im vorliegenden Buch erreicht, soweit Stichproben aus deutschen Referatenblättern urteilen lassen.

Schulzes Kritik bezieht sich im wesentlichen auf die Reinheit des Materials, im übrigen bringt er die Messungen meist ohne eigene Stellungnahme.

Der Verfasser wählt einen Mittelweg zwischen rein sachlicher Zusammenstellung und einer mehr persönlichen zusammenfassenden Darstellung; das führt zu einer gewissen Breite und vermindert die Übersichtlichkeit. Auch stilistische Härten beeinträchtigen leider den Wert des Buches.

Aus der Fülle kleinerer Versehen, die bei einer Neuauflage zu berichtigen wären, greife ich folgende heraus:

Germanium und Thorium sind keine seltenen Erden.

Dämpfe der Alkalimetalle leiten nicht metallisch.

Der Text vor Tabelle 2 paßt nicht zu ihrem Inhalt.

Die um den Faktor 10 verschiedene Leitfähigkeit von Uran und Iridium sollte nicht „ähnlich" genannt werden.

Störend ist bei der Benutzung eines solchen Einzelheftes der Metallographie, daß das Literaturverzeichnis in einem gesonderten Band zusammengefaßt wird; einen gewissen Ersatz bieten die stets angeführten Jahreszahlen. B. Gudden.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent Dr. Robert Feulgen zum a. o. Professor für physiologische Chemie an der Universität Gießen, der Privatdozent der Physik an der Universität Münster (früher in Straßburg) Dr. Hermann Rohmann zum ord. Prof. der Physik an der Forstlichen Hochschule in Hann.-Münden.

Gestorben: Der Privatdozent für organische Chemie und organisch-chemische Technologie speziell Farbenchemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Paul Friedlaender.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 17. | 1. September 1923. Redaktionsschluß für No. 19 am 10. September 1923. | 24. Jahrgang.

INHALT:

Wilhelm Conrad Röntgen.

Gedenkrede von W. Friedrich in Freiburg, gehalten bei der Gedächtnisfeier des Gauvereins der Deutschen physikalischen Gesellschaft und des Sohnkekolloquiums in München. 1. Juni 1923.

Verehrte Anwesende!

Wilhelm Conrad Röntgen wurde am 27. März 1845 geboren zu Lennep im Rheinland. Sein Vater Friedrich Conrad war in der Rheinischen Industrie tätig. Die erste Zeit seines Lebens verbrachte er in Holland, der Heimat seiner Mutter. Dort in Utrecht wuchs er auf als einziges Kind seiner Eltern, die ihm eine glückliche Jugendzeit bescherten. Nach den ersten Schuljahren trat er in das dortige Gymnasium ein. Es sollte ihm die ersten Sorgen bringen. Im Anschluß eines harmlosen Schülerstreiches während seiner Obersekundazeit kam es zu einem jener strengen Schulgerichte. Röntgen bekannte sich dabei offen als einer der Hauptschuldigen. Sein stark ausgeprägtes Ehrgefühl ließ es jedoch nicht zu, seine Mitschuldigen zu verraten. Er mußte die Schule verlassen. Zwar brachte ihm das volle Verstehen seiner Handlungsweise von seiten der über alles geliebten Mutter etwas Trost in seinem Unglück, jedoch schien die Möglichkeit zum Hochschulstudium verloren. Er versuchte noch einmal als Extraneer die Reifeprüfung zu bestehen. Auch hier war ihm indes das Glück nicht hold. Was nun, war die bange Frage. Einen Hoffnungsschimmer, seine Lebenspläne zu verwirklichen, gab ihm die Mitteilung eines Schweizers namens Thormann, daß ein Studium am Polytechnikum in Zürich auch ohne Maturum möglich sei. So sehen wir ihn denn 1865 in Zürich als Student des Maschinenbaufaches.



Er war durchaus kein Streber, und der schöne Züricher See mit seiner schönen Gebirgswelt trieb ihn oft aus dem Laboratorium zu weiten Ausflügen. Besonders hatten es ihm die Berge des Engadin angetan, und wir finden ihn bis in sein hohes Alter fast jedes Jahr in ihrem Reiche wieder. Hier in Pontresina hatte er im Parkhotel sein Standquartier. Nach dreijährigem Studium, während dessen ihn die Vorlesungen über Mathematik und besonders die von Clausius über mechanische Wärmetheorie in ihrer begrifflichen Klarheit und Gewissenhaftigkeit interessierten, bestand er 1866 sein Diplomexamen als Maschinenbauingenieur.

Obwohl er die physikalischen Vorlesungen nur als Nebenfach belegt und nie ein Kolleg über Experimentalphysik gehört hatte, zog ihn seine ausgesprochene Vorliebe für exaktes, experimentelles Arbeiten zur physikalischen Forschung, wobei er stets ein lebhaftes Gefühl für die Fragen der Technik behielt. Er erwarb den Dr. phil. bei dem damaligen Züricher Experimentalphysiker Kundt und ging mit diesem ausgezeichneten Forscher als dessen Assistent 1870 nach Würzburg. In Würzburg führte er seine Lebensgefährtin heim, mit der er in langer, denkbar glücklichster Ehe lebte. Noch einmal schien ihm sein Mißgeschick während seiner Schulzeit eine unüberwindliche Klippe in seinen akademischen Lebensweg zu stellen. Trotz eifrigster Bemühungen seines Lehrers gelang es nicht, eine Habilitation des jungen Röntgen zu ermöglichen. Es war ein Glück für ihn, daß Kundt schon 1872 nach Straßburg an die neue Reichsuniversität berufen wurde. Dort waren nicht so starre traditionelle Bestimmungen und wir sehen ihn 1874 die erste Stufe der akademischen Laufbahn als Privatdozent der Physik erklimmen. Nun war kein Hemmnis mehr vorhanden in seiner Entwicklung. Schon 1875 wurde er Professor an der landwirtschaftlichen Hochschule in Hohenheim, wo er indes nur kurze Zeit verblieb. Auf Veranlassung Kundts geht er 1876 nach Straßburg zurück, um dort als außerordentlicher Professor das Fach der theoretischen Physik zu vertreten. 1879 erhielt der erst 34 jährige die ordentliche Professur für Experimentalphysik in Gießen, die er zehn Jahre bekleidete. Die Gießener Jahre waren wohl neben den Würzburgern die schönsten seines Lebens. Hier entstanden auch die bedeutendsten Arbeiten nächst der Entdeckung der Röntgenstrahlen, und nirgends mehr gewann er sich unter seinen Kollegen liebere Freunde. 1888 erfolgte seine Berufung an die Universität Würzburg als Nachfolger Kohlrauschs, wo er bis 1900 verblieb. Hier entdeckte er bekanntlich 1895 die nach ihm benannten Strahlen, was bald seinen Namen durch alle Länder der zivilisierten Welt trug. 1898 wurde ihm die Nachfolgerschaft Gustav Wiedemanns in Leipzig angeboten, die er jedoch ablehnte.

Erst nach dem Tode Lommels leistete er dem Ruf der Münchener philosophischen Fakultät und dem Wunsche des bayrischen Ministeriums Folge und siedelte nach München über. Hier wirkte er als Direktor des physikalischen Instituts, bis ihn sein hohes Alter zwang, seine Amtstätigkeit im Frühjahr 1920 niederzulegen. Des Wanderns müde, konnten ihn die verlockenden Angebote von Berlin aus, das Präsidium der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, bzw. die Akademieprofessur als Nachfolger van t' Hoffs zu übernehmen, nicht bewegen, die schöne Isarstadt zu verlassen. Hier war es auch, wo den trotz seiner 77 Jahre immer noch unermüdlich Schaffenden der Tod erreichte.

Röntgen gehört zu den Gelehrten, die Ostwald in seiner Schrift über die großen Männer die Klassiker nennt. Im Gegensatz zu den Romantikern, die voll von neuen Ideen und Plänen schnell und viel produzieren, und deren erste Sorge es ist, das einmal vorgenommene Problem rasch zu erledigen, um zu dem nächsten zu kommen,

sucht der Klassiker das gegenwärtige Problem bis in das Einzelste erschöpfend zu bearbeiten. Seine Stärke liegt in der unablässigen Beobachtung und Kritik aller Erscheinungen die den Forscher in der Bearbeitung seines Problems irre führen und die Klarheit der physikalischen Erkenntnis trüben können; in der einwandfreien Benutzung der physikalischen Untersuchungs- und Meßmethoden, in dem Erkennen und Ausmerzen aller Fehlerquellen.

Röntgen besaß wie kein zweiter diese Eigenart des klassischen Forschers. Er war ein Meister des Experimentes. Obwohl er eine große Scheu vor unsicheren Publikationen besaß, die wohl durch die immer wieder auftretende Skepsis gegen die eigenen Beobachtungen und Wahrnehmungen hervorgerufen war, waren es z. T. außerordentlich heikle Probleme, die er in Angriff nahm und glücklich löste. Oftmals hatte er seine Resultate lange Zeit vorher, ehe er sie der Öffentlichkeit übergab. So ist es denn nicht verwunderlich, daß er kein Wort zurücknehmen brauchte und daß seine Arbeiten dauernden Wert besitzen. Es kann wohl nur derjenige diese wissenschaftliche Gründlichkeit Röntgens recht beurteilen, der bei ihm selbst gearbeitet hat, der in stetem Gedankenaustausch mit ihm gesehen hat, wie er mit großem Scharfsinn immer wieder Kontrollen ersinnt, den Beobachter vor unsicheren Hypothesen warnt und mit eiserner Strenge an den experimentellen Tatsachen festhält. Besonders in der heutigen Zeit, die so leicht das Spekulative in der Physik in den Vordergrund treten lassen will, muß die Arbeitsweise Röntgens jedem jungen Experimentalphysiker als Muster vorgehalten werden in ihrer unerschütterlichen, strengen Sorgfältigkeit.

Obwohl Röntgen durchaus Experimentalphysiker war und mit rein theoretischen Arbeiten nicht hervorgetreten ist, so verraten doch viele seiner Arbeiten den theoretischen Denker, der mit den schwierigsten Begriffsbildungen der modernen Theorie Schritt hält. Indem er bei seinen theoretischen Überlegungen selbst auch auf das mathematische Werkzeug verzichtete, bemühte er sich, den physikalischen Gedanken der Theorie rein anschaulich und begrifflich herauszuschälen und der experimentellen Forschung zugänglich zu machen; und sein Bemühen ist oft von schönstem Erfolg gekrönt gewesen. In vieler Hinsicht ähnelt er hierin dem großen Faraday. Dabei unterschätzte er durchaus nicht den Wert des mathematischen Hilfsmittels und der mathematischen Darstellung. War er es doch auch, der bei der Ablehnung des Präsidiums der Reichsanstalt die durch den Tod Bolzmanns verwaiste Professur wiederbelebte.

Die außerordentliche Sorgfalt in der wissenschaftlichen Tätigkeit des Forschers hat Röntgen auch auf die Ausgestaltung des Praktikums und der Vorlesungen übertragen. Durch Einfügung immer neuer Versuche hielt er diese stets auf wissenschaftlicher Höhe. Vielleicht war es diese seine Gründlichkeit, die seine Vorlesung dem jungen, begeisterungsfreudigen Studenten etwas trokken erscheinen ließ; die demjenigen jedoch, der bereits mit physikalischen Kenntnissen kam, außerordentlich viel bot. Hierin äußert sich wiederum seine Eigenart als Klassiker, der eine ausgeprägte Abneigung gegen oberflächlichen, wenn auch rhetorisch vollendeten Unterricht besitzt, der den Zuhörer so leicht mit sich reißt, eine Eigenart, die er mit seinem großen Kollegen Gauß besaß.

Röntgens Arbeiten liegen auf den verschiedensten Gebieten der Physik. Im ganzen sind es 59 mehr oder weniger umfangreiche Ahhandlungen, die er der Öffentlichkeit übergab.

Schon seine ersten Arbeiten zeigen die Vorliebe für einfache, meist selbst gebaute Versuchsanordnungen, mit denen er trotz der Einfachheit Ergebnisse von großer Präzision erreichte. Seine Bestimmungen des Verhältnisses der spezifischen Wärme

der Gase bei konstantem Druck und Volumen nach der Methode von Clement und Desormes wurden in seiner Hand nach Ausmerzung der Fehlerquellen der früheren Beobachter sichere Maßbestimmungen. Für die Art Röntgens, mit den einfachsten Apparaten zu arbeiten, sind seine Arbeiten über die Absorption der Wärmestrahlen im Wasserdampf ein anderes Beispiel. Durch die Anwendung eines empfindlichen Luftthermometers konnte er diese Frage, die zu einer lebhaften Diskussion zwischen Tyndall und Magnus geführt hatte, lösen und nachweisen, daß sich feuchte Luft bei der Bestrahlung mit einer Bunsenflamme stärker erwärmt als trockene.

Seine Arbeitsweise, meist eigenhändig die Versuchsanordnung zusammenzustellen und nur im Bedarfsfalle den Mechaniker heranzuziehen, zu der er auch stets seine Schüler zu erziehen suchte, kommt zum Ausdruck in einer großen Anzahl von experimentellen Kniffen und Rezepten, die entweder in seinen Arbeiten erwähnt werden oder besonders Gegenstand kleiner Mitteilungen geworden sind. So werden noch heute schwierige Kittungen, Aneinanderlöten von Gläsern usw. nach Röntgenschen Rezepten ausgeführt.

Allgemeine Fragen der Physik berühren seine Versuche über die Bestimmung der Dicke von Ölschichten auf Wasser, die auf die Größe der Moleküle schließen lassen. Von ähnlichen Gesichtspunkten aus sind seine wundervollen Präzisionsarbeiten über die Kompressibilität der Flüssigkeiten angestellt. Nach seinen Versuchen nimmt die Kompressibilität des Wassers ab mit steigender Temperatur, die anderer Flüssigkeiten zu. Dieses anomale Verhalten des Wassers im Zusammenhang mit anderen anomalen Verhalten wie die Verminderung der inneren Reibung durch Druck, bzw. die Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten mit dem Druck führte ihn zu der Ansicht, daß das Wasser aus zweierlei Molekülen, Wasser- und Eismolekülen besteht, was unserer heutigen Polymerisationsauffassung nahestehen dürfte.

Der Einfluß hoher Drucke auf die Eigenschaften der Körper interessierte ihn außerordentlich, weil er durch das Studium dieses Einflusses manchen wichtigen Aufschluß erhoffte. So untersuchte er die Bedeutung des Druckes auf die Leitfähigkeit von Lösungen, die Diffusion und für chemische Reaktionen. In Gemeinschaft mit Zehnder klärte er den Druckeinfluß auf den Brechungsexponenten verschiedener Körper auf. Anschließende Fragen über die Einwirkung hoher Drucke auf die innere Reibung, auf elastische Eigenschaften der Körper, auf thermoelektrische und magnetische Erscheinungen ließ er von seinen Schülern wiederholt bearbeiten. Hierhin gehört auch die schöne Arbeit Kochs über die Bestimmung von C_p/C_v bei hohem Druck und tiefer Temperatur.

Eine große Vorliebe hat Röntgen immer für die Kristalle und ihre Eigenschaften besessen. Der Kristall, der ja eigentlich den Körper als solchen charakterisiert, war für ihn die verkörperte Gesetzmäßigkeit in der Natur. Zu den Arbeiten aus der ersten Zeit seiner Forschertätigkeit gehören namentlich seine Arbeiten über die optischen Eigenschaften des Quarzes wie die Doppelbrechung im elektrischen Felde aus dem Jahre 1883; ferner die schönen Arbeiten über aktino- und piezoelektrische Eigenschaften des Quarzes. Seine Ansicht, daß die Pyroelektrizität sich auf die Wirkung elastischer Spannungen, also auf Piezoelektrizität zurückführen läßt, die auch zu einer lebhaften Auseinandersetzung mit seinem Lehrer Kundt führte, suchte er 1914 durch Untersuchungen am Turmalin weiter zu stützen.

Nach seiner großen Entdeckung widmete er seine Forschertätigkeit wiederum der Kristallphysik. Zwei umfangreiche Arbeiten, von denen die letzte erst vor zwei Jahren in der Öffentlichkeit erschien und die mit unendlicher Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen beschreiben, zeigen, daß die Leitfähigkeit

der Kristalle (Kalkspat) nach einer Röntgenbestrahlung ansteigt, was er auf lichtelektrische Vorgänge im Innern der Kristalle zurückführt.

Die Untersuchungen über das Dichtemaximum des Cuprit und den Ausdehnungskoeffizienten des Diamanten bei tiefen Temperaturen, die 1912 in seinem Institut entstanden, waren von besonders aktuellem Interesse. Die mit der typischen, Röntgenschen Präzision ausgeführten Arbeiten zeigen, daß der Ausdehnungskoeffizient mit der Temperatur stark abnimmt und bei der Temperatur der flüssigen Luft beinahe Null wird, was als eine schöne Bestätigung des Nernstschen Wärmetheorems angesehen werden kann, zumal wenn man die thermische Eigenart des Diamanten berücksichtigt.

Wenn wir Röntgen vorhin neben seiner außerordentlichen experimentellen Begabung die Eigenschaften des theoretischen Denkers zuschrieben, so geschah dies besonders in Hinsicht auf eine Reihe von Untersuchungen, die unmittelbar von theoretischen Gesichtspunkten aus unternommen sind. Hierhin gehört vor allem die kurze, von Helmholtz der Berliner Akademie 1888 vorgelegte Arbeit über die magnetische Wirkung bewegter Dielektrika im elektrischen Felde. Die Beobachtung des Röntgenstromes, wie dieser von Röntgen entdeckte Effekt von Lorentz genannt wird, war unmittelbar durch die Faraday-Maxwellsche elektromagnetische Theorie veranlaßt. Der Röntgenstrom gehört im Verein mit dem Rowlandeffekt heute zu den Grundsteinen der modernen Theorie der Elektrizität, nach der die dielektrischen Eigenschaften der Körper auf dem Vorhandensein von elektrischen Ladungen in ihnen, den Elektronen, beruhen.

Allein diese Arbeit ist es wert, daß sein Name dauernd mit der Lehre von der Elektrizität verbunden bleibt. Wie hoch er selbst diese Entdeckung schätzt, geht aus dem Artikel Sommerfelds zu Röntgens 70. Geburtstag hervor, der sie ihn fast höher bewerten läßt als die Entdeckung der X-Strahlen wegen ihrer großen Schwierigkeit in der experimentellen Ausführung und der theoretischen Fragestellung. Wenn wir ferner hören, welch weitere Gedankengänge Röntgens sich an diese Fragen im Zusammenhange mit den Problemen der Fresnelschen Mitführung und des ruhenden Äthers knüpfen, wie er schreibt: „Es wäre mir namentlich von großem Interesse gewesen, zu erfahren, ob dasjenige Medium, in welchem die dielektrische Polarisation stattfindet, die Bewegung der ponderablen Teilchen vollständig mitmacht oder sich ähnlich wie der Lichtäther nach Fresnels Ansicht verhält. In der Tat sind die sich nach dieser Richtung eröffnenden Perspektiven zu verlockend, um nicht alles zu versuchen, was zu einem entscheidenden Resultate führen könnte. Indes blieben, wie schon gesagt, meine Bemühungen bis jetzt erfolglos", so sehen wir, wie hier die ersten Ansätze zu den Fragen auftauchen, die erst viel später zur Lorentzschen Theorie und zur Relativitätstheorie geführt haben. Nur ein ungemein tiefes Verständnis der prinzipiellen Grundgedanken konnte derartige Fragestellungen aufwerfen.

Die Arbeiten über seine große Entdeckung, die in das Jahr 1895 fällt, gehen aus dem Rahmen seiner sonstigen Arbeiten etwas heraus, insofern sie nicht die Bearbeitung eines bereits vorhandenen oder durch theoretische Überlegungen gewonnenen Problemes darstellen. Bei der Wiederholung der Lenardschen Versuche über den Austritt der Kathodenstrahlen aus dünnen Metallfolien sah er sich plötzlich der neuen Erscheinung gegenüber. Und dennoch sind die zwei kurzen Noten, die er der Würzburger physikalisch-medizinischen Gesellschaft vorlegte, Arbeiten, in denen Röntgens Persönlichkeit mit ihren wissenschaftlichen Qualitäten wie selten in anderen seiner Arbeiten hervortritt. Wir wissen heute, daß

er seine Hauptresultate monatelang vorher besessen hat, ehe er mit ihnen an die Öffentlichkeit trat. Seine Abneigung, Arbeiten voreilig abzuschließen im Verein mit dem Wunsche, das gefundene Problem möglichst erschöpfend zu behandeln, ließen die Arbeiten zu einer Vollendung reifen, die sie als wissenschaftliche Großtat erster Ordnung charakterisieren.

Mit beispielloser Vollständigkeit sind in ihnen die Eigenschaften der X-Strahlen, wie er sie ja nannte, untersucht.

Die Wirkung auf den Fluoreszenzschirm und andere fluoreszierende Körper sowie auf die photographische Platte, die geradlinige Ausbreitung, Nichtablenkbarkeit durch magnetische Felder, das Fehlen von Reflexion und Brechung sowie von merkbarer Beugung, die Entstehung von Sekundärstrahlen, die verschieden starke Absorbierbarkeit durch verschiedene Körper, die ungefähr, jedoch nicht völlig mit der Dichte parallel geht, das Leitendwerden der von den Strahlen getroffenen Luft, das Härterwerden der Strahlen bei mehrfacher Absorption, die Ungültigkeit des Lambertschen Emissionsgesetzes und andere mehr.

Mit so außerordentlicher Vollständigkeit waren die Eigenschaften der X-Strahlen, die bald auf Veranlassung des Würzburger Anatomen Kölliker den Namen Röntgenstrahlen erhielten, niedergelegt, daß trotz eifrigster Tätigkeit der physikalischen Welt in den nächsten zehn Jahren nichts wesentlich Neues darüber bekannt wurde. Erst die Entdeckung der sekundären Kathodenstrahlen durch Dorn brachte das nächste Bedeutungsvolle.

Obwohl sich Röntgen schon damals der hohen Bedeutung seiner Entdeckung auch in praktischer Hinsicht bewußt war — wir wissen es aus gelegentlich seinen Freunden gegenüber gemachten Bemerkungen — hielt er sich doch von der schnell aufblühenden Röntgentechnik fern. Seiner bescheidenen Gelehrtennatur lag es nicht, die materielle Seite seiner Entdeckung auszunutzen. Und in welchem Maße hat er durch diese Großzügigkeit des Denkens indirekt diese Entwicklung gefördert, indem er ihr keinerlei Beschränkungen durch wirtschaftliche Schutzansprüche auferlegte! Wer könnte sich heute bei der Betrachtung einer modernen Röntgenmaschine mit ihrer ungeheuren Leistungsfähigkeit des Gefühles der Bewunderung verschließen!

Während seiner weiteren wissenschaftlichen Tätigkeit hat Röntgen über seine Strahlen selbst nicht mehr unmittelbar gearbeitet. Trotzdem nahm er an der weiteren Erforschung ihrer Eigenschaften und ihres Wesens lebhaften Anteil. Durch eine Reihe von Arbeiten seiner Schüler ließ er prinzipiell wichtige Fragen untersuchen. Die Arbeiten über die Wärmewirkung bei der Absorption, über die Polarisation, und über die azimutale Intensitäts- und Härteverteilung, die in seinem Institut entstanden, brachten manche Aufklärung. Außerordentlich war sein Interesse an der Laueschen Entdeckung, die er mit gespannter Aufmerksamkeit verfolgte und durch Rat und Tat nicht unbedeutend förderte. In seinem Institut konnte auch dann E. Wagner die Folge seinen schönen Untersuchungen ausführen, die unsere Kenntnis von dem Gesetze der Emission der Röntgenstrahlen so wesentlich geklärt haben.

Es ist nicht meine Aufgabe, die Bedeutung seiner großen Entdeckung für die Wissenschaft hier ausführlich darzutun. Dazu ist die mir zugemessene Zeit zu knapp. Wer wüßte indes nicht, daß es fast keinen Wissenszweig der Naturwissenschaften und Technik gibt, in dem die Röntgenstrahlen unmittelbar und mittelbar Gegenstand der Forschung gewesen sind. Nicht nur in der Physik und Mineralogie haben sie einen gewaltigen Einfluß auf die Entwicklung der letzten Jahre gehabt; ich denke nur an unsere heutigen Anschauungen über die Atomstruktur und das Wesen der Licht-

emission, sowie an den Aufbau der Kristalle — sondern auch in der Technik. Materialprüfungen, Untersuchungen über die Struktur der Metalle, vor allem des Eisens und der Stähle mittelst Röntgenstrahlen sind außerordentlich wichtig geworden und haben zur Gründung eigener Institute geführt. Besonders ist es aber die medizinische Wissenschaft, die sich der Röntgenstrahlen nutzbar gemacht hat. Die Röntgendiagnostik ist heute außerordentlich weit ausgebaut und zu einem besonderen Wissenszweig geworden. In der Therapie haben Röntgenstrahlen seit langem ihr Bürgerrecht erworben. In vielen Krankheitsfällen bilden sie gegenwärtig schon das rationellste Heilverfahren, während sie in der Behandlung anderer Krankheiten einen wertvollen, nicht mehr entbehrlichen Heilfaktor darstellen.

Wir stehen noch lange nicht am Ende der Röntgenstrahlenära. Überall sehen wir wissenschaftliches Neuland erschlossen, das noch der Bebauung harrt. Wünschen wir, daß deutsche Wissenschaft und deutsche Forscher das Erbe Röntgens weiterhin in seinem Sinne erfolgreich verwalten.

Wem es vergönnt war, zu Röntgen in persönliche Beziehungen zu treten, der hatte das Gefühl, einem wahrhaft großem Menschen gegenüberzustehen. Schon äußerlich war er eine außerordentlich imponierende Erscheinung. Von ungewöhnlicher Größe besaß er einen ungemein feinen Gelehrtenkopf, aus dem ein ernster, fast strenger Blick hervorleuchtete. Nur selten und für kurze Augenblicke konnte seine Lippen ein leichtes Lächeln umspielen. Wie der äußere so war auch der innere Mensch groß. Lauterkeit und edle Bescheidenheit waren seine hervortretendsten Charakterzüge. Hinter seinen strengen Mienen barg sich ein tiefes Gefühlsleben, das sich bei seinem verschlossenen Wesen allerdings wohl nur so recht seinen Freunden und ihm nahstehenden Personen offenbarte.

Seine große Entdeckung hatte zur Folge, daß er mit den höchsten Auszeichnungen und Ehrungen aller Art überschüttet wurde. Als der Nobelpreis zum ersten Mal verteilt wurde, war er es auch, der ihn als erster erhielt. Dennoch blieb er in seiner tiefen Bescheidenheit der einfache Gelehrte, frei von jedem Dünkel. Freilich erfüllte ihn die immer wachsende Bedeutung seiner Entdeckung mit gewissem Stolze, und man konnte in seinen Augen zuweilen einen stillen Glücksschein beobachten, der Menschheit so Großes geboten zu haben, wenn man die Scheu vor dem großen Manne überwindend, von neuen Erfolgen seiner Strahlen besonders auf ihm etwas ferner liegenden Gebieten berichtete. Seine Natur brachte es mit sich, daß er allen feierlichen Anlässen möglichst aus dem Wege ging. Je älter er wurde, je mehr sein Name Röntgen seinen Ruhmeslauf durch die Welt nahm, desto mehr zog er sich von der Öffentlichkeit zurück zu dem größten Bedauern der physikalischen Welt. Er ist daher dem großen Kreise seiner jungen Fachgenossen meist unbekannt geblieben. Seine freie Zeit verbrachte er während seines Münchener Wirkens viel in dem schönen oberbayrischen Gebirgsstädtschen Weilheim, wo er ein reizendes Landhäuschen besaß. Hier konnte er so recht seiner großen Liebe zur Natur nachgehen, wenn er als eifriger Jäger die Gefilde durchstreifte. Hier war es auch, wo er zuweilen seine Schüler zu sich lud und ihnen Gelegenheit bot, im Gespräch oder beim fröhlichen Kegelspiel ihm menschlich näher zu kommen.

Die letzten Jahre seines Lebens trugen ein gewisses Gepräge der Vereinsamung an sich. Seine überaus geliebte Gattin wurde ihm nach langer Krankheit, während der er sie in aufopfernder Weise pflegte, 1919 durch den Tod entrissen. Als er dann im Frühjahr 1920 sein Amt niederlegte, da wurde es still um ihn, zumal auch die meisten seiner alten Freunde nicht mehr waren. Über diesen schmerzlichen Verlust

half ihm in aufopfernder, treuer Freundschaft Frau Professor Boveri, die Frau seines Würzburger Kollegen, hinweg, die bis zu seinem letzten Tage um ihn sorgte. Bis zuletzt sehen wir ihn noch geistig frisch mit seiner Wissenschaft beschäftigt. In einem Briefe, den er noch wenige Tage vor seinem Tode an seinen Freund Wölfflin berichtete, klagt er über zunehmende körperliche Beschwerden, die ihm die Laboratoriumsarbeit schwer machten. „Aber ich will noch einmal einen Anlauf nehmen", schrieb er.

Nach kurzer Krankheit erreichte ihn am 10. Februar ein sanfter Tod.

Und nun, wo er von uns gegangen ist, wo wir die Kraft seiner Persönlichkeit nicht mehr verspüren können, fühlen wir erst so recht, was er seiner Hochschule, seinem Vaterlande, ja der ganzen Menschheit gewesen ist. Ein großer Führer in seiner Wissenschaft, der in stetem Drange nach klarer Erkenntnis den Dingen auf den Grund ging, ein überragender Ritter des Geistes, der durch seine genialen Forschungen verschlossene Türen eröffnete, und durch seine große Entdeckung ein Segenspender der gesamten Menschheit. So ragt er auf vor unserem Geiste Wilhelm Conrad Röntgen, ein ganzer deutscher Mann. Seinen Leib haben die Flammen verzehrt, aber sein Werk und sein Name sind unsterblich.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Spektroskopische Magnetonenzahlen.

Von A. Sommerfeld.

In dieser Zeitschrift hat W. Gerlach[1]) kürzlich die magnetischen Momente der paramagnetischen Ionen[2]) unter dem Gesichtspunkt der räumlichen Quantelung betrachtet und im Sinne von W. Pauli[3]) auf Bohrsche Magnetonen zurückgeführt. Zu ganz denselben Resultaten ist P. Epstein[4]), von demselben Material ausgehend, gelangt. Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, daß die neuesten spektroskopischen Ergebnisse über Multipletts zu Magnetonenzahlen führen, welche die Auffassung von Gerlach und Epstein stützen.

1) Diese Zeitschr. **24**, 275, 1923.

2) Gesichtet und vervollständigt von B. Cabrera, Journ. d. Phys. **3**, 443, 1922.

3) Diese Zeitschr. **21**, 615, 1920; vgl. auch mein Buch „Atombau und Spektrallinien". 3. Aufl., 4. Kap., § 7. Paulis Rechnung bedarf einer Korrektur, die auch von Herrn Pauli selbst bemerkt worden ist. Sie beruht darauf, daß man im Sinne der folgenden Nr. 1 zwischen geradzahligen und ungeradzahligen Termen (ungeraden oder geraden Magnetonenzahlen) unterscheiden muß. Durch Anbringung derselben wird die Übereinstimmung der Epstein-Gerlachschen Werte mit der Erfahrung im allgemeinen verbessert, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll; vgl. auch Nr. 3 dieser Note.

4) Science, Vol. 57, Nr. 1479, Mai 1923.

1. Die inneren Quantenzahlen von Chrom und Mangan.

Die inneren Quantenzahlen von Cr ließen sich bereits aus den in der ersten Arbeit von M. Catalan[1]) mitgeteilten Liniengruppen bestimmen[2]). Es ergab sich zunächst ein Quintettsystem (in meiner Bezeichnung $SPD\ldots$). Eine gleichzeitige Arbeit von Frl. Gieseler[3]), zusammen mit Arbeiten von Kiess[4]) und mit der Serienordnung der Cr-Linien durch Catalan[5]) zeigten außerdem die Existenz eines Septettsystems[6]) ($spd\ldots$). Da allgemein die endgültige Termmultiplizität, die sogenannte „permanente Niveauzahl" $2j_s+1$ ist, unter j_s den j-Wert des einfachen, zu $k=1$ gehörigen Termes (S- oder s-Termes) verstanden, so ist

$j_s = 2$ beim Quintettsystem (S-Term),
$j_s = 3$ „ Septettsystem (s-Term).

Welchem von beiden Systemen der unangeregte Zustand des Cr-Atoms angehört, wurde zunächst

1) Phil. Trans. A. **223**, 127, 1922.

2) Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923.

3) Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922.

4) Science **56**, 666, 1922.

5) Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Chimica **21**, 84, 1923.

6) Erkannt aus seinen Interkombinationen mit dem Quintettsystem.



offen gelassen[1]). Aus der inzwischen veröffentlichten Termdarstellung Catalans folgt nun, daß der höchste Termwert der Septett-s-Term ist, nicht der Quintett-S-Term. Kennzeichnen wir also den unangeregten oder stabilsten „Grundzustand" durch Überstreichen seines j-Wertes, so gilt für Cr:

$$\bar{j}_s = 3. \tag{1}$$

Cr gehört (VI. Kolonne des periodischen Systems) zu den Elementen von ungeradzahligem Termcharakter. Bei diesen benutzen wir zur Konstruktion[2]) der verschiedenen Termniveaus durchweg ganze Zahlen: j, j_0, j_1 oder, wie ich sie jetzt nennen möchte: j, j_s (inneres Quantum des s-Termes), $j_a = k - 1$ (ganze Zahl, die der zum s-Zustande hinzukommenden Anregung entspricht).

Dagegen gehört Mangan (VII. Kolonne des periodischen Systems) zu den geradzahligen Termen. Hier sind von E. Back[3]) nachgewiesen Oktett-, Sextett- und Quartett-Terme. Die Kayser-Rungeschen „Triplettserien" sind in Wirklichkeit Oktettserien; die von mir mit SPD bezeichneten und als Septettsysteme vermuteten Terme gehören tatsächlich dem Sextettsystem an. Die inneren Quantenzahlen der letzteren Terme sind je um eine Einheit kleiner als die entsprechenden Terme der Kayser-Rungeschen Serien, wie schon früher[4]) aus den Interkombinationen beider Systeme geschlossen werden konnte.

Um die geradzahligen Termniveaus geometrisch zu konstruieren, benutzten wir früher[5]) zum Teil halbe Quantenzahlen. Ich habe mich inzwischen überzeugt, daß die betreffenden Figuren abzuändern[6]) sind: Man hat j und j_s halbzahlig, $j_a = k - 1$ (wie bei den ungeradzahligen Termen) ganzzahlig zu nehmen, während ich früher j_s und j_a halbzahlig, j ganzzahlig voraussetzte[1]). Die endgültige, „permanente" Zahl der Multiplizitäten ist auch hier $2j_s + 1$, woraus für Mn folgt

$j_s = {}^5/_2$ für das Sextettsystem (S-Term),
$j_s = {}^7/_2$ „ „ Oktettsystem (s-Term).

Aus dem Temperaturverhalten (Absorption, Umkehrung) ist mit Catalan zu schließen, daß der S-Term den unangeregten „Grundzustand" des MnAtoms darstellt. Wir haben also

$$\bar{j}_s = {}^5/_2. \tag{2}$$

2. Magnetisches Moment und innere Quantenzahlen.

Landés Tabelle bzw. seine allgemeine Formel für die Aufspaltungsdifferenz (den „g-Wert") der Zeeman-Effekte bei schwachen Feldern ergibt für den s-Term aller Seriensysteme den Wert $g = 2$. Die Zeeman-Aufspaltungen selbst erhält man, unter m die magnetische Quantenzahl verstanden, aus:

$$\Delta\nu = mg\,\Delta\nu_{\text{norm}}, \quad |m| \leq j, \quad \Delta\nu_{\text{norm}} = \frac{e}{\mu}\frac{H}{4\pi c}. \tag{3}$$

Nun ist $h\Delta\nu$ die Energieänderung des betreffenden Atomzustandes im magnetischen Felde H und diese kann gesetzt werden gleich dem skalaren Produkt aus H in das magnetische Moment M des Atoms. Man muß annehmen, daß der Neigungscosinus zwischen H und M allgemein gleich m/j ist (räumliche Quantelung im Magnetfelde). Also folgt aus (3)

$$MH\frac{m}{j} = mgh\,\Delta\nu_{\text{norm}}, \quad M = gj\frac{e}{2\mu c}\frac{h}{2\pi}.$$

Es bedeutet aber

$$M_1 = \frac{e}{2\mu c}\frac{h}{2\pi}$$

die quantentheoretische Einheit des magnetischen Momentes („Bohrsches Magneton"). Also wird

$$\frac{M}{M_1} = gj$$

und für den s-Zustand

$$\frac{M}{M_1} = 2j_s. \tag{4}$$

1) Vgl. Ann. d. Phys. **70**, l. c., § 10.

2) Ebenda Fig. 4a u. 4b. Die Konstruktion für die ungeradzahligen Terme geht auf W. Heisenberg zurück.

3) Zeitschr. f. Phys. **15**, 206, 1923. Der Nachweis folgt auf Grund der allgemeinen Theorie von A. Landé (Zeitschr. f. Phys. **15**, 189, 1923) aus der Struktur der anomalen Zeemaneffekte.

4) Ann. d. Phys. **70**, l. c.

5) Ebenda, § 9.

6) Ich komme hierauf an anderer Stelle zurück. Herr Landé benutzt (l. c.) in seinen den meinigen entsprechenden Figuren umgekehrt halbe Zahlen (bei ihm als J-Werte bezeichnet) für die ungeradzahligen, ganze Zahlen für die geradzahligen Terme, offenbar geleitet von seiner schönen und fruchtbaren Intervallregel. Ich werde zu zeigen haben, daß alle formalen Beziehungen der Termstruktur, sowie Landés eigene Gesetze der anomalen Zeemaneffekte (vielleicht mit Ausnahme der Intervallregel) durchsichtiger werden bei meiner Wahl der j-Werte. Vgl. auch W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **16**, 155, 1923, der ebenso wie ich ganze bzw. halbe j-Werte bei den ungeradzahligen bzw. geradzahligen Termen benutzt.

1) Diese Abänderung läßt natürlich die relativen Werte der inneren Quantenzahlen und ihre Kombinationsgesetze ungeändert, vermindert aber die absoluten Werte je um $^1/_2$. Wir erläutern dies an dem Dublettsystem der Alkalien. Nach meiner ursprünglichen Einführung der inneren Quantenzahlen war hier

$j = 1 \ldots s,$
$2 \;\; 1 \ldots p,$
$3 \;\; 2 \ldots\ldots d.$

Dafür schreiben wir jetzt:

$j = {}^1/_2 \ldots s,$
${}^3/_2 \;\; {}^1/_2 \ldots p,$
${}^5/_2 \;\; {}^3/_2 \ldots\ldots d.$

Das in Bohrschen Einheiten gemessene magnetische Moment des Atoms im s-Zustande ist doppelt so groß als das in Einheiten von $\frac{h}{2\pi}$ gemessene mechanische Moment. (Wir nehmen dabei nach dem Vorgange von Landé an, daß $jh/2\pi$ das gesamte Impulsmoment des Atoms in dem durch j gekennzeichneten Zustande bedeutet.)

Gl. (4) ist einer beträchtlichen Verallgemeinerung fähig. Wir betrachten statt des s-Termes irgendeine der Termreihen $p, d\ldots$ und zwar dasjenige Termniveau der Reihe, welches zum maximalen Werte von j gehört. Nach den unter 1 genannten Konstruktionen[1]) entsteht j_{max} durch parallele und gleichsinnige Aneinanderlegung des Impulses j_s mit dem „Impuls" j_a der Anregung, d. h. es ist

$$j_{max} = j_s + j_a.$$

Aus den Landéschen g-Werten, die als empirisch gesichert gelten können, folgt aber durch leichte Rechnung für diesen Fall:

$$\frac{M}{M_1} = 2j_s + j_a. \qquad (5)$$

Der Impuls j_s zählt magnetisch doppelt, nicht nur im s-Terme selbst, Gl. (4), sondern in dem Maximalniveau j_{max} jeder Termreihe, Gl. (5).

In den übrigen Niveaus $j < j_{max}$ ist der Zusammenhang zwischen magnetischem und mechanischem Moment weniger einfach; wir gehen hierauf an anderer Stelle ein.

Diese Verdoppelung des mechanischen Momentes j_s, deren modellmäßige Bedeutung natürlich vorderhand im Dunkeln bleibt, scheint mir der wahre Grund der magnetooptischen Anomalien zu sein. Daß auch die magnetomechanischen Anomalien (Richardson, Einstein-de Haas, Barnett usw.) mit dem Werte $g = 2$ im s-Term zusammenhängen, hat bereits Landé hervorgehoben[2]).

Der regelmäßige Wechsel zwischen geradzahligem und ungeradzahligem spektralen Charakter im periodischen System kommt in der folgenden Feststellung zum Ausdruck: Mit jedem Schritt im periodischen System ändert sich j_s um $^1/_2$, und zwar im zunehmenden Sinne, wenn wir jeweils das Termsystem größter Multiplizität ins Auge fassen. Z. B. ist $j_s = {}^1/_2$ beim Dublettsystem der Alkalien, $j_s = 1$ beim Triplettsystem der Erdalkalien, $j_s = {}^3/_2$ bei dem (noch nicht entdeckten) Quartettsystem der Erden, ... $j_s = 3$ beim Septettsystem von Cr, $j_s = {}^7/_2$ beim Oktettsystem von Mn; wir vermuten $j_s = 4$ bei einem mutmaßlichen Nonettsystem von Fe. Diese Feststellung wird in magnetischer Hinsicht ergänzt durch die folgende: Bei jedem Schritt im periodischen System ändert sich das magnetische Moment um eine volle Einheit M_1, und zwar im zunehmenden Sinne, wenn wir jeweils denjenigen Atomzustand ins Auge fassen, der das Termsystem größter Multiplizität emittiert. Das magnetische Moment in diesem Atomzustande wird solchergestalt einfach gleich der Anzahl der Valenzelektronen oder, anders ausgedrückt: Schreiben wir jedem Valenzelektron als magnetisches Moment ein Bohrsches Magneton zu, so entspricht der maximalen Termmultiplizität diejenige Anordnung der Valenzelektronen, bei der sich ihre Magnetonen sämtlich addieren.

3. Vergleich der spektroskopischen mit den magnetisch gemessenen Magnetonenzahlen von Cr und Mn.

Im Grundzustande von Cr ist nach Gl. (1)

$$j_s = 3$$

und nach Gl. (4)

$$M = 6 \qquad (6)$$

(wir unterdrücken im Folgenden den Einheitsfaktor M_1).

Hiermit vergleichen wir das Ergebnis der magnetischen Messungen, welche nach Epstein und Gerlach bei der Paulischen Reduktion mit guter Näherung ergeben

$$\left.\begin{array}{ll} Cr^{+++} & M = 3, \\ Cr^{++} & M = 4. \end{array}\right\} \qquad (7)$$

Es unterliegt keinem Zweifel, daß hiernach und nach (6) bei der stufenweisen Ionisation des Cr-Atoms ein regelmäßiger Abbau um je ein Magneton stattfindet. Insbesondere dürfen wir voraussagen, daß bei Cr^+ (erstes Funkenspektrum von Cr) die spektroskopische Magnetonenzahl

$$M = 5 \qquad (7a)$$

sein wird. Das bedeutet nach Gl. (4), daß der Grundzustand von Cr^+ zu

$$j_s = {}^5/_2,$$

also zum Sextettsystem, gehören wird. Die Existenz eines Sextettsystems im Spektrum von Cr^+ kann dabei als sicher gelten, nachdem im Bogenspektrum des vorhergehenden Elementes Vanadium[1]) ein Sextettsystem aus dem Charakter seiner Zeemaneffekte einwandfrei nachgewiesen ist.

1) In der abgeänderten Landéschen Konstruktion, Zeitschr. f. Phys., l. c., würde das nicht der Fall sein.
2) Z. B. Zeitschr. f. Phys. 5, 239, 1921.

1) O. Laporte, Naturwissenschaften 1923.

Die Genauigkeit[1]), mit der die ganzen Zahlen (7) gelten, kommt vielleicht am besten zum Ausdruck in dem von Epstein l. c. gegebenen Vergleich zwischen den beobachteten Werten der magnetischen Suszeptibilität und den aus den angenommenen Magnetonenzahlen 3 und 4 mittels der Paulischen Formel berechneten Werten. Wir ergänzen diesen Vergleich, indem wir unter „korr." diejenigen Werte mitteilen, die sich ergeben, wenn man die eingangs (Anm. 3) genannte Korrektur anbringt.

	beob.	ber.	korr.	
Cr^{+++}	5,0	4,8	5,1	$\times 10^{-4}$.
Cr^{++}	7,9	7,7	8,2	

Der stufenweise Abbau der Magnetonenzahl von (6) zu (7a) und (7) ist offenbar das genaue Gegenstück zu dem stufenweisen Aufbau der Magnetonenzahl im periodischen System, den wir am Ende der vorigen Nummer schilderten.

Nicht ganz so eindeutig liegen die Verhältnisse bei Mangan. Für das neutrale Mn-Atom fanden wir in (2)

$$\bar{j}_s = {}^5/_2 \text{ (Sextettsystem).}$$

Wir erinnern aber daran, daß daneben auch ein Oktettsystem nachgewiesen ist, also

$$j_s = {}^7/_2 \text{ (Oktettsystem).}$$

Nach (4) ergibt sich hieraus

$$M = 5, (7), \tag{8}$$

wo die eingeklammerte Zahl nicht dem Grundzustande des Mn-Atoms zugehört, sondern derjenigen Modifikation, welche das Oktettsystem emittiert.

Aus den Tabellen von Epstein und Gerlach entnehmen wir als reduziertes Ergebnis der magnetischen Messungen an den Mn-Ionen:

$$\left.\begin{array}{ll} Mn^{+++} & M = 4? \\ Mn^{++} & M = 5. \end{array}\right\} \tag{9}$$

Die Zahl 4 bei Mn^{+++} ist nicht sehr sicher; sie wird aber gestützt durch eine allgemeine auf Kossel zurückgehende Beziehung[2]), nach der Mn^{+++} dieselbe Magnetonenzahl wie Cr^{++}, also in der Tat $M = 4$ haben sollte.

Die Zahlen (9) scheinen für Mn^{+} auf $M = 6$, für Mn auf $M = 7$ hinzuweisen, also nicht auf den Grundzustand, sondern auf die weniger stabile Modifikation, die zum Oktettsystem gehört. Daß die Zahlen (9) aber auch mit $M = 5$ wohl vereinbart werden können, wollen wir uns folgendermaßen zurechtlegen:

Bei der Oktettmodifikation des neutralen Mn-Atoms sind die Elektronenbahnen so angeordnet, daß sich die Magnetonen aller 7 Valenzelektronen additiv zusammensetzen. Der Grundzustand entsteht aber, wenn nur 6 dieser Magnetonen sich addieren, das 7. subtraktiv hinzutritt. Wenn beim Abbau durch Ionisation dieses letzte Elektron und noch ein weiteres entfernt wird, so entsteht aus dem Grundzustande mit $M = 5$ ein Mn^{++}-Ion mit wiederum $M = 5$ und bei weiterem Abbau ein Mn^{+++}-Ion mit $M = 4$.

Ähnliche Verhältnisse haben wir z. B. beim Ca-Atom. Der Grundzustand desselben (S-Term) hat $j_s = 0$, $M = 0$; das Ca^{+}-Ion, das dem neutralen Kalium analog ist, muß $M = 1$, das Ca^{++}-Ion, das dem neutralen Argon entspricht, $M = 0$ haben. Auch hier kann man sagen, daß die Ca-Ionen in ihrem magnetischen Verhalten ($M = 0$ für Ca^{++}, $M = 1$ für Ca^{+}) nicht auf den Grundzustand $M = 0$, sondern auf diejenige Modifikation des Ca-Atoms hinweisen, die die höchste Multiplizität, hier die Triplettterme, emittiert. Für diese ist in der Tat $j_s = 1$, $M = 2$.

Die spektrale Untersuchung des Mn^{+}-Ions ist von Catalan und Back begonnen. Von den beiden fundamentalen Tripletts, die Back (l. c.) auf ihre Zeemaneffekte hin untersucht hat, gehört das eine dem Quintett-, das andere dem Septettsystem an. Es wird sehr interessant sein, festzustellen, welchem von beiden Systemen der Grundzustand des Mn^{+}-Atoms zugehört, d. h. ob der Übergang von Mn^{++} ($M = 5$) zu Mn ($M = 5$) über $M = 6$ oder $M = 4$ bei Mn^{+} erfolgt.

Außer auf spektroskopischem Wege wurden die magnetischen Momente neutraler Atome direkt durch die Versuchsanordnung von Stern und Gerlach bestimmt. Wir wollen hier nur kurz darauf hinweisen, daß die bisherigen Versuchsergebnisse dieser Forscher mit unseren spektroskopischen Gesichtspunkten in Einklang sind, bzw. was wir bei ihrer Ausdehnung auf Cr und Mn zu erwarten haben.

Beim Ag-Atom oder den Alkalien ist nach unserer Zählung $\bar{j}_s = {}^1/_2$, $M = 1$. Dies entspricht dem ersten Ergebnis jener Versuche. Beim Cd-Atom oder den Erdalkalien gilt für den S-Term $\bar{j}_s = 0$, $M = 0$. Auch dies scheint durch neuere Versuche von Herrn Stern bestätigt zu sein. Beim neutralen Cr-Atom ist $j_s = 3$, $M = 6$. Bei paralleler oder antiparalleler

1) Aus einem inzwischen eingetroffenen Briefe von Herrn B. Cabrera entnehme ich, daß dieser für die vorliegende Frage besonders kompetente Forscher die Übereinstimmung der von Epstein und Gerlach berechneten mit den beobachteten Werten nicht für ausreichend ansieht. Trotzdem ich glaube, daß die von uns beigebrachten spektroskopischen Zahlen eine starke Stütze für den Epstein-Gerlachschen Standpunkt bedeuten, bitte ich den Leser, die unten gezogenen Schlußfolgerungen nur als meine persönliche Überzeugung anzusehen, die der weiteren experimentellen Prüfung bedarf.

2) Ann. d. Phys. **49**, 261, 1916.

Orientierung im Felde erwarten wir hier eine Ablenkung, die dem Momente von ± 6 Magnetonen entspricht. Es sind aber auch Orientierungen schief zu den magnetischen Kraftlinien möglich, die zu Ablenkungen ± 4, $\pm 2{,}0$ Anlaß geben, entsprechend einem Neigungscosinus

$$\frac{m}{j_s} = \pm \frac{2}{3}, \pm \frac{1}{3}, 0.$$

Wir erwarten also hier einen mittleren unabgelenkten und beiderseits drei äquidistante Schwärzungsstreifen, der mittlere entsprechend der zum Felde senkrechten Orientierung des magnetischen Momentes, die beiden äußersten entsprechend der parallelen und antiparallelen Orientierung. Beim neutralen *Mn*-Atom (Sextettsystem, $\bar{j}_s = {}^5/_2$, $M = 5$) haben wir dagegen keinen unabgelenkten, sondern beiderseits drei abgelenkte Streifen ± 1, ± 3, ± 5 zu erwarten. Der Unterschied zwischen *Cr* und *Mn* kennzeichnet dabei den Unterschied zwischen ungeradzahligen und geradzahligen Termen und spiegelt zugleich, unmittelbarer als es selbst im anomalen Zeemaneffekte der Fall ist, die anomalen magnetischen Energieniveaus ihrer Grundterme im Sinne der Gl. (3) wieder.

4. Schlußfolgerungen.

a) Das Hauptergebnis dieser und der vorangehenden Betrachtungen von Pauli, Epstein und Gerlach sehen wir darin, daß nunmehr das Rätsel des Magnetons gelöst zu sein scheint. Die Weißsche Einheit des magnetischen Momentes hat sich, wie schon lange vermutet, als scheinbar, die quantentheoretische Einheit als real herausgestellt. Die ganzen Zahlen, die Epstein und Gerlach nach der Paulischen Vorschrift berechnen, finden eine Stütze in den inneren Quantenzahlen der inzwischen geordneten *Cr*- und *Mn*-Spektren.

b) Die Aufeinanderfolge der Magnetonenzahlen 3, 4, ., 6 bei *Cr* und 4, 5, ., 5 (7) bei *Mn* sprechen für den stufenweisen Aufbau der Elemente im periodischen System, so zwar, daß das magnetische Moment stets um eine volle Einheit, das mechanische Moment bzw. die ihm entsprechende innere Quantenzahl stets um eine halbe Einheit fortschreitet. Die hierdurch ausgedrückte doppelte magnetische Wirkung des mechanischen Momentes j_s scheint der eigentliche Grund der magnetooptischen sowie der magnetomechanischen Anomalien zu sein.

c) Die von Epstein und Gerlach berechneten ganzen Magnetonenzahlen der Ionen zeigen, daß die räumliche Quantelung sich behauptet trotz der Störungen und Zusammenstöße, wie sie in Lösungen vorkommen müssen. Die quantenmäßige Einstellung muß also schneller vor sich gehen als die Störungen aufeinanderfolgen. Von da aus gewinnt auch die Paulische These an Verständlichkeit, wonach in den Gasen O_2 und NO selbst bei verhältnismäßig hohen Gasdrucken volle quantenmäßige Orientierung herrscht.

d) Bei den geradzahligen Termen sind die von mir früher angegebenen j-Werte je um eine halbe Einheit herunterzusetzen; die zu ihrer geometrischen Konstruktion dienende Figur ist abzuändern. Bei den ungeradzahligen Termen dagegen bleiben die früher angegebenen j-Werte und ihre Konstruktion ungeändert.

e) Auch für die Versuche von Stern und Gerlach ergeben unsere Betrachtungen nützliche Fingerzeige.

(Eingegangen 15. August 1923.)

Über die Oberflächenenergie der Kristalle und die Kristallformen.

Von Mituo Yamada.

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren haben Born und Stern eine Arbeit[1]) veröffentlicht, in welcher die Beziehung zwischen der Oberflächenenergie der Kristalle der Alkali-Halogenverbindungen und ihren kubischen Kristallformen untersucht wurde. Nach dem Gesetze der Thermodynamik hat ein im Gleichgewichtszustande befindlicher Kristall eine Gestalt, die der geringsten gesamten Oberflächenenergie entspricht. Doch sind die Energien pro Flächeneinheiten verschiedener Flächen je nach der Orientierung verschieden. Daher kann eine große Oberflächenenergie enthaltende Fläche keine Kristalloberfläche bilden. Bezeichnet man die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit mit σ und den Flächeninhalt der betreffenden Oberfläche mit F, so wird die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht durch folgende Gleichung gegeben:

$\sum \sigma F =$ Minimum für ein konstantes Volumen,

wobei die Summe sich über die ganze Oberfläche erstreckt.

Die Wulffsche Lösung[2]) dieses Minimalproblems lautet folgendermaßen: Aus einem Punkt, d. i. dem Wulffschen Mittelpunkt, zieht

1) M. Born u. O. Stern, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. (1919), 901.

2) G. Wulff, Ztschr. f. Kristallogr. **34**, 449, 1901. Vgl. auch P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **48**, 360, 1915, in welcher ein vollständiges Literaturverzeichnis gegeben ist.

man viele Gerade in allen möglichen Richtungen und schneidet jede Gerade proportional der Oberflächenenergie pro Flächeneinheit der zu der Geraden senkrechten Fläche ab; konstruiert man an den dadurch erzeugten Endpunkten die zu den Geraden senkrechten Ebenen, so stellt das innerste von diesen Ebenen umhüllte Polyeder die im Gleichgewicht befindliche Kristallform dar.

Born und Stern haben die Oberflächenenergie der Kristalle von der Steinsalzklasse aus der elektrostatischen Wirkung und der gegenseitigen Abstoßung der Ionen berechnet, die sich in zwei ineinander eingreifende flächenzentrierte kubische Raumgitter verteilen. Wenn man einen Kristall durch eine Ebene P schneidet, so ist eine Arbeit erforderlich, um beide Teile gegen ihre elektrostatische Anziehung abzutrennen, und die dieser Arbeit entsprechende Energie ist somit die Oberflächenenergie der neuen, durch diese Schneidung erzeugten Flächen. Die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit ist dann gleich einer Hälfte der Arbeit pro Flächeneinheit der Schnittebene P. Wenn die gegen-

```
+ − + − + −
− + − + − +
+ − + − + −    P
──────────────────
− + − + − +
+ − + − + −
− + − + − +
```

Fig. 1.

seitige Energie beider Teile durch U ausgedrückt wird, so ist die Arbeit selbstredend $-U$ und folglich

$$\sigma = -\frac{U}{2F}.$$

Born und Stern haben σ für die Flächen (1, 0, 0) und (1, 1, 0) berechnet und dadurch verstehen gelehrt, daß die Fläche (1, 1, 0) wegen ihrer zu großen Oberflächenenergie in der Gleichgewichtsform des Kristalles nicht auftreten kann. Dieselben Autoren haben jedoch in ihrer Arbeit die Oberflächenenergie anderer Flächen nicht berechnet. Und es ist auch noch nicht bewiesen, daß σ wirklich einen Minimalwert an der Fläche (1, 0, 0) hat, sowie daß für die andere Fläche (h, k, l) die Formel

$$\sigma_{h,k,l} > \frac{h+k+l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (1)$$

gilt.

2. Berechnung der Oberflächenenergie anderer Flächen des Steinsalzkristalles.

Wir betrachten zunächst den Wulffschen Würfel des Steinsalzkristalles und stellen uns eine ebene Fläche vor, die gegen die Fläche (1, 0, 0), A ein wenig geneigt ist. a und p sind die auf diese Flächen von dem Wulffschen Mittelpunkt o gezogenen Normalen. Wir bezeichnen mit Θ den von diesen beiden Normalen

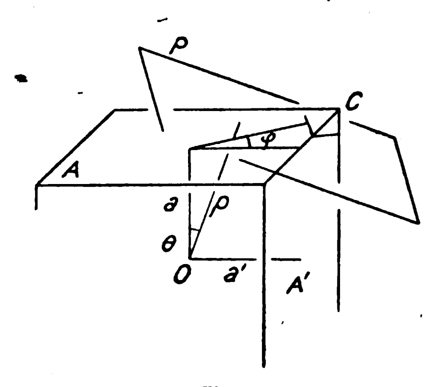


Fig. 2.

gebildeten Winkel, der die Neigung von P darstellt. Die von a und p bestimmte Ebene bildet einen Winkel φ mit der von a und a' bestimmten, wobei a' die auf die Fläche (0, 1, 0), A' gezogene Normale ist. Diesen Winkel nennen wir „Azimut" der Neigung der Fläche P. Für die Entstehung des kubischen Kristalles muß p so groß sein, daß die Würfelecke C unter der Ebene P liegt. Daher muß

$$p \geq a(\cos\Theta + \sin\Theta\cos\varphi + \sin\Theta\sin\varphi), \qquad (2)$$

d. h.

$$\sigma_{\Theta\varphi} > \sigma_0(\cos\Theta + \sin\Theta\cos\varphi + \sin\Theta\sin\varphi), \qquad (2')$$

wo $\sigma_{\Theta\varphi}$ und σ_0 die Oberflächenenergien der Flächen P und A sind.

Ohne Zweifel ist die ein wenig geneigte Fläche als eine Treppe aus (1, 0, 0)-Flächen anzusehen, wie in Fig. 3 gezeigt ist. Die Höhe

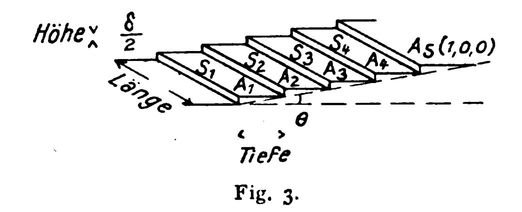


Fig. 3.

jeder Stufe einer derartigen Treppe gleicht der Entfernung $\frac{\delta}{2}$ zweier nahe aneinander grenzenden (1, 0, 0)-Atomschichten, und die Tiefe hängt von der Neigung Θ ab. Die Zahl der in Höheneinheit enthaltenen Stufen ist $\frac{2}{\delta}$ und die Zahl in der Tiefeneinheit ist daher

$$N = \frac{2}{\delta}\operatorname{tg}\Theta. \qquad (3)$$

Es ist auch klar, daß eine jede Stufe mit einer bestimmten Energiemenge versehen ist, die der von Born und Stern berechneten Kantenenergie ähnlich ist und als „Stufenenergie" der betreffenden Stufe bezeichnet werden dürfte. Man kann also die Oberflächenenergie der geneigten Fläche als Summe der Oberflächenenergien der (1, 0, 0)-Flächen $A_1, A_2, \ldots$ und der Stufenenergien der Stufen $S_1, S_2, \ldots$ betrachten. Die Stufe läuft, gemäß ihrem Azimut φ, in verschiedenen Richtungen in der (1, 0, 0)-Ebene. Hier bezeichnen wir mit χ_φ die Stufenenergie pro Längeneinheit der dem Azimut φ entsprechenden Stufe.

Die Energie pro Flächeneinheit der geneigten Fläche ist folglich

$$\left.\begin{aligned}\sigma_{\Theta\varphi} &= \left(\sigma_{1,0,0} + \frac{2}{\delta}\operatorname{tg}\Theta\chi_\varphi\right)\cos\Theta \\ &= \sigma_{1,0,0}\cos\Theta + \frac{2}{\delta}\chi_\varphi\sin\Theta.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Hier ist der Faktor $\cos\Theta$ deshalb eingeführt, weil der Flächeninhalt der geneigten Flächen größer ist als der entsprechende Teil der Grundfläche (1, 0, 0) im Verhältnis von $\frac{1}{\cos\Theta}$, wobei wir die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit der geneigten Fläche zu berechnen haben. Die Bedingung (2) nimmt daher die Form

$$\left.\begin{aligned}&\sigma_{1,0,0}\cos\Theta + \frac{2}{\delta}\chi_\varphi\sin\Theta > \\ &\geq \sigma_{1,0,0}(\cos\Theta + \sin\Theta\cos\varphi + \sin\Theta\sin\varphi)\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

an. Nun wollen wir den Wert von χ zunächst berechnen für den Fall $\varphi = 0$.

Wir betrachten einen großen kubischen Steinsalzkristall, den wir durch eine gestufte Fläche $ACDB$ schneiden. Die für diese Schneidung erforderliche Arbeit ist von der einer ebenen Fläche $A'DB$ entsprechenden Schneidungsarbeit verschieden. Man kann dieses Schneidungsverfahren in zwei Operationen zerlegen. Zuerst schneiden wir den Kristall durch die Ebene $A'DB$, um dann eine halbe Atomschicht $ACDA'$ vom oberen zum unteren Teil überzutragen. Bei der letzten Operation ist die Beziehung zwischen der Halbschicht $ACDA'$ und dem oberhalb ACB' liegenden Teile symmetrisch mit der zwischen der Halbschicht und dem unterhalb $A'DB$ liegenden Teile. Die

```
      + − + − + − + −
      − + − + − + − +
  B'  + − + −C+ − + −   A
      − + − + | − + − +
  B   + − + −D+ − + −   A'
      − + − + − + − +
      + − + − + − + −
```

Fig. 4.

einzige energetische Änderung besteht in der Beziehung zwischen beiden Halbschichten $ACDA'$ und $B'CDB$. Bei dieser Übertragung ist die äußere Arbeit dazu gebraucht, die Atomschicht $AB'BA'$ in zwei Teile, $ACDA'$ und $B'CDB$, zu zerlegen, und die entsprechende Energie verwandelt sich sonach in die Stufenenergien der auf beiden Seiten erzeugten Stufen. Daher ist die zweifache Stufenenergie gleich der negativen gegenseitigen Energie pro Längeneinheit der Stufe. Daraus ergibt sich

$$\chi = -\frac{U_{AB}}{2L},$$

wo U_{AB} die gegenseitige Energie der zwei Halbschichten und L die Länge der Stufe bedeutet. Man kann die gegenseitige Energie zwischen den Halbschichten durch eine der Bornschen und Sternschen Berechnung ähnliche Methode berechnen.

Wir stellen uns nun eine große Zahl positiver und negativer Ionen vor, die sich in $(x-y)$-Ebenen auf die Punkte, deren jede Koordinate ein ganzes Vielfaches von $\frac{\delta}{2}$ ist, abwechselnd verteilen. Dann berechnen wir die gegenseitige Energie der an den Punkten

$$x = m\frac{\delta}{2} \qquad m = 1, 2, 3, \ldots\ldots$$
$$y = 0$$

liegenden Ionen in bezug auf die Ionen an den Punkten

$$x = -l_1\frac{\delta}{2} \qquad l_1 = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$$
$$y = l_2\frac{\delta}{2} \qquad l_2 = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots$$
$$-1, -2, -3, \ldots\ldots$$

Diese Energie u ist durch die Formel

$$u = \sum_{m=1}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_1=0}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_2=-\infty}^{\infty}\left\{\pm e^2\left(\frac{\delta}{2}\right)^{-1}\left[(l_1+m)^2+l_2^2\right]^{-\frac{1}{2}} + b\left(\frac{\delta}{2}\right)^{-n}\left[(l_1+m)^2+l_2^2\right]^{-\frac{n}{2}}\right\} \quad (6)$$

darstellbar. Bei dem Doppelzeichen nehmen wir das positive, wenn

$$l_1 + l_2 + m \text{ gerade ist,}$$

und das negative, wenn

$$l_1 + l_2 + m \text{ ungerade ist.}$$

Hier nehmen wir nach Born und Stern

an[1]), daß die gegenseitige Potentialenergie zweier Ionen durch

$$\pm\frac{e^2}{r}+\frac{b}{r^n}$$

dargestellt ist, wo r die Entfernung zwischen den Ionen bedeutet und e ihre Ladung. b ist der Koeffizient der Abstoßungswirkung und dieser ist einfachheitshalber für alle Ionenpaare als derselbe anzusehen[2]). n ist auch gleich 9 gesetzt. Die Energie u ist die pro Länge $\frac{\delta}{2}$ der Trennungslinie berechnete gegenseitige Energie der zwei Halbschichten. Daher pro Längeneinheit berechnet

$$\frac{U_{AB}}{L}=\frac{2}{\delta}u.$$

Daraus folgt, daß

$$x=-\frac{U_{AB}}{2L}=-\frac{u}{\delta}$$

$$=-\frac{1}{\delta}\sum_{m=1}^{\infty}\mathop{\mathsf{S}}_{l_1=0}^{\infty}\mathop{\mathsf{S}}_{l_2=-\infty}^{\infty}\left\{+e_2\left(\frac{\delta}{2}\right)^{-1}[(l_1+m)^2+l_2^2]^{-\frac{1}{2}}+b\left(\frac{\delta}{2}\right)^{-n}[(l_1+m)^2+l_2^2]^{-\frac{n}{2}}\right\}. \quad (7)$$

Nach Madelung[3]) ist die gegenseitige elektrostatische Energie zwischen einer abwechselnden Ionenreihe und einem isolierten Ion, das eine Entfernung r von einem Glied der genannten Ionenreihe in einer Richtung senkrecht zu der Ionenreihe hat, durch die Formel

$$\Phi(r)=\pm\frac{8e^2}{\delta}\sum_{q=1}^{\infty}K_0\left(\frac{2\pi q}{\delta}r\right)$$

$$q=1,3,5,\ldots \text{ ungerade}$$

ausgedrückt. Setzt man in r ganze Vielfache von $\frac{\delta}{2}$ und beachtet man, daß der Fall von

$$r=m\frac{\delta}{2}$$

sich m-mal wiederholt, so ist das erste Glied von (7) gleich

$$-\frac{1}{\delta}\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m\frac{8e^2}{\delta}m\sum_{\substack{q=1\\ \text{ungerade}}}^{\infty}K_0\left(\frac{2\pi q}{\delta}m\left(\frac{\delta}{2}\right)\right)=$$

$$=-\frac{8e^2}{\delta^2}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{\substack{q=1\\ \text{ungerade}}}^{\infty}(-1)^m mK_0(\pi qm).$$

Durch numerische Rechnung erhalten wir

$$-\frac{2e^2}{\delta^2}(-0{,}115).$$

In dem zweiten Gliede kann man die Abstoßungskonstante b durch e und δ ausdrücken. Nach der Bornschen Rechnung ist

$$b=\frac{\alpha e^2}{8nS}\left(\frac{\delta}{2}\right)^{n-1}, \quad (8)$$

wo α das Madelungsche elektrostatische Potential 13,94 bedeutet und S die Summe

$$S=\mathop{\mathsf{S}}_{l_1l_2l_3}(l_1^2+l_2^2+l_3^2)^{-\frac{n}{2}}=6.627.$$

$l_1l_2l_3$ sind alle ganze Zahlen oder Null.

Die Summe

$$s'=\sum\mathsf{S}\mathsf{S}[(l_1+m)^2+l_2^2]^{-\frac{n}{2}}$$

kann man unmittelbar berechnen und so erhält man

$$s'=1+\frac{2}{\sqrt{2^n}}+\frac{1}{\sqrt{4^n}}+\ldots=1{,}09.$$

Also ist das zweite Glied

$$-\frac{\alpha e^2s'}{4nS\delta^2}=-\frac{13{,}94\cdot1{,}09}{4\cdot9\cdot6{,}627}\frac{e^2}{\delta^2}=-0{,}063\frac{e^2}{\delta^2}.$$

Daher erhalten wir die Formel:

$$\chi_0=(2\cdot1{,}115-0{,}063)\frac{e^2}{\delta^2}=0{,}166\frac{e^2}{\delta^2}. \quad (9)$$

Der von Born und Stern berechnete Wert von $\sigma_{1,0,0}$ ist

$$\sigma_{1,0,0}=0{,}1166\frac{e^2}{\delta^2}.$$

Daher nach (4)

$$\sigma_{\Theta 0}=(0{,}1166\cos\Theta+2\cdot0{,}166\sin\Theta)\frac{e^2}{\delta^3}.$$

Also

$$\sigma_{\Theta 0}>\sigma_0(\cos\Theta+\sin\Theta). \quad (10)$$

Daher ist die Bedingung (2) befriedigt.

Wir müssen aber hier einen Umstand bemerken, den wir bis jetzt noch nicht berücksichtigt haben. Wenn man nämlich zwei einander nahe liegende parallele Stufen betrachtet, dann ist die Energie dieser zwei Stufen nicht gleich der zwei voneinander ganz entfernten Stufen entsprechenden Energie. Schneidet man den Kristall durch die zweimal gestufte Fläche $ACDEFB$, so ist dieses Verfahren gleich zwei Operationen: die Schneidung durch eine einmal

1) Die vorliegende Arbeit ist unter genau den nämlichen Voraussetzungen wie die der Born- und Sternschen ausgeführt worden. Wir haben die in der Nähe der Oberflächen entstehenden Deformationen des Kristallgitters außer acht gelassen. In unserem Falle ist die Temperatur absolut Null und das umgebende Medium ist das Vakuum.

2) l. c.

3) E. Madelung, diese Zeitschr. 19, 524, 1918.

gestufte Fläche $A'EFB$ und die Übertragung einer Halbschicht $ACDA'$ vom oberen zum unteren Teile. Bei letzter Übertragung ist eine

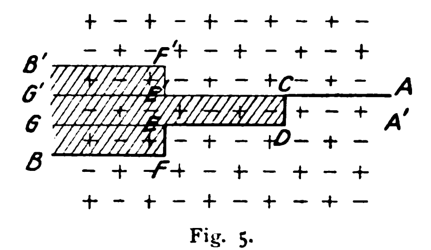


Fig. 5.

Energiemenge erforderlich, um die Halbschicht $ACDA'$ von dem schraffierten Teile abzutrennen. Diese Energie ist nicht gleich derjenigen Energie, welche eine isolierte Stufe zu liefern vermag. Ihre Differenz wird gebraucht, die Halbschicht $ACDA'$ von den zwei Halbschichten $BFEG$ und $B'F'E'G'$ abzutrennen. Dieser Überschuß rührt von der Präexistenz der Stufe EF her. Man kann eine Hälfte dieser Energie vorläufig „gegenseitige Energie“ zweier paralleler Stufen nennen[1]).

Wir ersehen aber durch praktische Rechnung, daß in unserem Falle diese gegenseitige Energie sehr klein ist, bis zu dem Grenzfalle, wo $ED = \frac{\delta}{2}$ ist. In dem Falle, wo $\Theta = \frac{\pi}{4}$, erhält man durch unsere Berechnung

$$\sigma_{\frac{\pi}{4},0} = 0{,}317 \frac{e^2}{\delta^3}.$$

Die geneigte Fläche in diesem Falle, wo

$$\Theta = \frac{\pi}{4} \; \varphi = 0,$$

ist die Fläche (1, 1, 0). Der von Born und Stern erhaltene Wert von $\sigma_{1,1,0}$ ist

$$\sigma_{1,1,0} = 0{,}3154 \frac{e^2}{\delta^3}.$$

Diese Übereinstimmung zeigt uns ohne weiteres die Kleinheit der gegenseitigen Energie der Stufen an.

Bis jetzt haben wir den Fall $\varphi = 0$ betrachtet. Wie in den vorhergehenden Betrachtungen können wir auch hier die einem Azimut φ entsprechende Stufe ST als eine zickzackförmige Stufe $IJKLMN\ldots$ ansehen. Die Energie jedes Knickes ε ist die eine Hälfte der Energie, die eine lineare, abwechselnde Ionenreihe in zwei Teile zu schneiden erforderlich ist. Die Stufenenergie von AB ist nichts anderes als die Summe der Stufenenergien der Teilstufen

1) Anhang I.

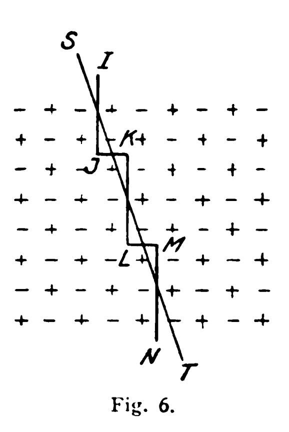


Fig. 6.

$IJ, KL, MN, \ldots$ und der Energien der Knicke $JK, LM, \ldots$

Ohne Zweifel ist ε positiv und daher ist χ_φ größer als χ_0. Der berechnete Wert von χ_0 ist so groß, daß, auch wenn χ_φ gleich χ_0 ist, die Bedingung (2) befriedigt ist. Daher ist (2) für alle Θ und φ befriedigt[1]).

3. Polyedrische Gestalt der Kristalle.

Wir können den oben beschriebenen Gedankengang noch in allgemeiner Weise auch für andere Kristalle anwenden[2]). Im großen Ganzen kann die Stufenenergie nicht null sein, und man kann die Oberflächenenergie in der Form (4) ausdrücken.

Die Betrachtung eines schiefwinkligen Gitters[3]) bietet einige Schwierigkeiten, die man aber in folgender Weise überwinden kann. Wir stellen uns z. B. ein großes Kristallstück vor, das an der linken und rechten Seite durch zwei parallele Gitterflächen begrenzt wird. Es sei ferner angenommen, daß dieses Kristallstück

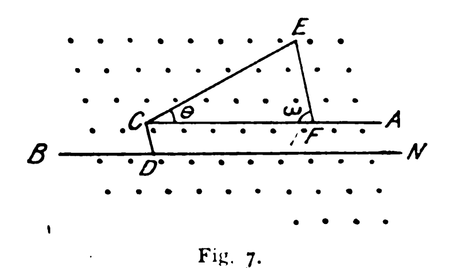


Fig. 7.

schon durch eine Ebene AB geschnitten ist. Dann übertragen wir eine Halbschicht $ACDA$ vom oberen zum unteren Teile. Eine Hälfte der für diese Übertragung erforderlichen Energie

1) Anhang II.
2) Der Einfachheit halber behandeln wir hier die Probleme als zweidimensional. Anhang III.
3) Anhang III, i.

gehört der Stufe CD an. Man kann eine beliebig geneigte Fläche durch eine Anhäufung derartiger Stufen bilden. Die Oberflächenenergie dieser Fläche ist die Summe der Oberflächenenergie der Grundfläche AB und der Stufenenergie aller Stufen. Daher

$$\sigma_\Theta CE = \sigma_0 CF + N\chi,$$

wo N die Zahl der in CE enthaltenen Stufen ist und wo χ die Stufenenergie einer jeden Stufe, d. h. eine Hälfte der Energie bedeutet, die zur Teilung einer Atomschicht in zwei Halbschichten erforderlich ist. Wir berücksichtigen, daß die Flächeninhalte CE und CF derart miteinander verknüpft sind, wie

$$\frac{CF}{EF} = \frac{\sin(\pi - \omega - \Theta)}{\sin\Theta}, \quad \frac{CE}{EF} = \frac{\sin\omega}{\sin\Theta},$$

wo ω den Winkel zwischen den Gitterachsen bedeutet. Dann erhalten wir die Formel

$$\sigma_\Theta EF \frac{\sin\omega}{\sin\Theta} = \sigma_0 EF \frac{\sin(\omega + \Theta)}{\sin\Theta} + N\chi.$$

Wenn wir CD mit δ und EF mit $N\delta$ bezeichnen, so erhalten wir die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_\Theta &= \sigma_0 \frac{\sin(\omega + \Theta)}{\sin\omega} + \chi \frac{\sin\Theta}{\delta\sin\omega} = \\ &= \sigma_0\cos\Theta + \sigma_0 \operatorname{ctg}\omega \sin\Theta + \frac{\chi}{\delta\sin\omega}\sin\Theta.\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Diese können wir in der Form

$$\sigma_\Theta = \sigma_0 \cos\Theta + X\sin\Theta$$

schreiben, wo

$$X = \sigma_0 \operatorname{ctg}\omega + \chi \frac{1}{\delta\sin\omega}$$

dem Wert $\frac{2\chi}{\delta}$ in Formel (4) entspricht.

Nun betrachten wir die Formel

$$\sigma_\Theta = \sigma_0 \cos\Theta + X\sin\Theta, \quad (12)$$

wobei σ_0 die Oberflächenenergie der Grundfläche A, und σ_Θ die der geneigten Fläche P bedeutet. O ist der Wulffsche Mittelpunkt. $OE = a$ und $OE = p$ sind die von O auf A und P gezogenen Normalen und stellen beziehungsweise σ_0 und σ_Θ dar. C ist die Schnitt-

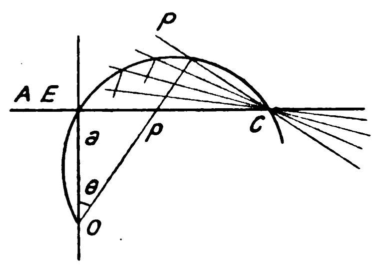


Fig. 8.

linie von A und P. Man sieht sogleich aus der Figur

$$p = a\cos\Theta + EC\sin\Theta.$$

Vergleicht man diese Formel mit (12), so erhält man

$$EC = X.$$

Da X von Θ unabhängig ist, wenn Θ nicht groß ist, ist die Fläche EC eine vollkommene Ebene, und an E bildet sich eine scharfe Kante. Der Wert von σ wird von einem durch OEC beschriebenen Kreisbogen dargestellt.

In dem Falle, wo Θ groß ist, müssen wir die gegenseitige Energie der Stufen unbedingt berücksichtigen[1]). Wir stellen uns eine Fläche vor, die eine Neigung

$$\Theta_1 = \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{m}$$

hat, wo m eine positive ganze Zahl ist. In diesem Falle haben alle Stufen gleich große Tiefe $m\delta$. Ähnlicherweise haben im Falle der Neigung

$$\Theta_2 = \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{m-1}$$

alle Stufen die Tiefe $(m-1)\delta$. Wenn man sich die einer Neigung entsprechende Fläche vorstellt, wobei

$$\Theta_1 < \Theta < \Theta_2$$

ist, so besteht die Fläche aus einer gemischten Anhäufung dieser zwei Arten der Stufen. Liegt Θ näher Θ_1 als Θ_2, so erscheint die Tiefe $m\delta$

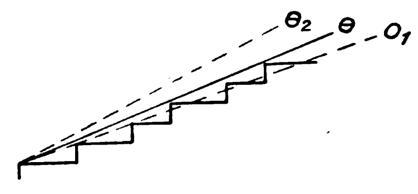


Fig. 9.

häufiger als die Tiefe $(m-1)\delta$. Man kann leicht sehen, daß die Zahl der Tiefe $(m-1)\delta$ pro Höheneinheit

$$\frac{1}{\delta}(\operatorname{ctg}\Theta_1 - \operatorname{ctg}\Theta)$$

ist und dementsprechend dieselbe pro Tiefeneinheit

$$\frac{1}{\delta}(\operatorname{ctg}\Theta_1 - \operatorname{ctg}\Theta)\operatorname{tg}\Theta$$

ist.

1) Hier beschränken wir unsere Betrachtungen auf den einfachsten Fall des kubischen Gitters. Einen allgemeineren Fall zu behandeln ist nur mühsam, aber nicht besonders verschiedenartig.

Wir bezeichnen mit N_m die Zahl der Tiefe $m\delta$ pro Tiefeneinheit, und mit μ_m die gegenseitige Energie zweier Stufen, die durch eine Tiefe $m\delta$ voneinander getrennt sind. Anstatt der Formel (12) erhalten wir

$$\sigma_\Theta = (\sigma_0 + NX + N_m \mu_m + N_{m-1}\mu_{m-1})\cos\Theta,$$

wo

$$N_m + N_{m-1} = N = \frac{1}{\delta}\operatorname{tg}\Theta$$

und

$$N_{m-1} = \frac{1}{\delta}(\operatorname{ctg}\Theta_1 - \operatorname{ctg}\Theta)\operatorname{tg}\Theta = \frac{1}{\delta}(m\operatorname{tg}\Theta - 1),$$

so daß

$$N_m = \frac{1}{\delta}(\operatorname{tg}\Theta + 1 - m\operatorname{tg}\Theta).$$

ist. Also

$$\sigma_\Theta = \left[\sigma_0 + \frac{1}{\delta}\operatorname{tg}\Theta X + \frac{1}{\delta}\left\{1-(m-1)\operatorname{tg}\Theta\right\}\mu_m + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\delta}(m\operatorname{tg}\Theta - 1)\mu_{m-1}\right]\cos\Theta.$$

Diese Gleichung können wir in die Form

$$\sigma_\Theta = \Sigma\cos\Theta + X\sin\Theta \qquad (13)$$

umschreiben, wenn wir

$$\Sigma = \sigma_0 + \frac{1}{\delta}(\mu_m - \mu_{m-1})$$

$$X = -\frac{1}{\delta}\left\{(m-1)(\mu_m + \chi) - m(\mu_{m-1} + \chi)\right\}$$

setzen.

Die einer Neigung zwischen Θ_1 und Θ_2 entsprechende Fläche geht daher immer durch eine bestimmte Gerade hindurch. Die Stellung dieser Geraden wird durch den Wert von Σ und X bestimmt.

Wenn der atomare Wirkungsbereich klein ist, dann können wir die gegenseitige Energie der Stufen bis auf eine große Neigung vernachlässigen. Die Oberflächenenergie σ wird in der Form von (12) ausgedrückt und in Fig. 10

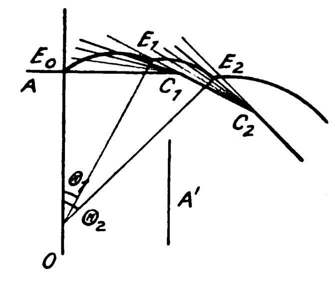


Fig. 10.

durch den vom Wulffschen Mittelpunkte o zum Kreisbogen $E_0 E_1$ gezogenen Radiusvektor dargestellt.

Es gibt eine positive ganze Zahl M, die dadurch definiert ist, daß die gegenseitige Energie zweier Stufen praktisch vernachlässigt werden kann, wenn die zwischen ihnen liegende Tiefe gleich oder größer als $M\delta$ ist, die aber dann stets berücksichtigt werden muß, wenn diese Tiefe den Wert $(M-1)\delta$ nicht überschreitet.

Vermehrt sich Θ über die Neigung

$$\textcircled{H}_1 = \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{M}$$

hinaus, dann kommt die Tiefe $(m-1)\delta$ zum Vorschein und σ wird somit durch die Formel (13) ausgedrückt. In Fig. 10 ist σ durch die Kurve $E_1 E_2$ dargestellt. Wenn

$$\textcircled{H}_2 < \Theta < \textcircled{H}_3$$

ist, wo

$$\textcircled{H}_2 = \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{M-1} \qquad \textcircled{H}_3 = \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{M-2}$$

σ durch $E_2 E_3$ dargestellt ist u. dergl. m. Die Knickpunkte erscheinen an Θ, für welche

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{1}{M},\ \frac{1}{M-1},\ \frac{1}{M-2},\ \ldots\ldots$$

Daher besteht die Kristalloberfläche aus diesen Knickpunkten entsprechenden ebenen Flächen[1]). Die Fläche einer mittleren Neigung geht nur durch eine Kante hindurch und kann nicht als Kristallfläche erscheinen.

Es ist auch bemerkenswert, daß selbst die einem Knickpunkte entsprechende Fläche $C_1 C_2$ nicht wirklich erscheinen kann, wenn irgendeine andere mögliche Fläche A' im Bereiche von $E_0 C_1$ die Fläche A schneidet.

Wir können aus dem oben dargelegten Gedankengange die Ursache der polyedrischen Kristallform verstehen. Die Möglichkeit krummer Flächen ist beseitigt, wenn der atomare Wirkungsbereich klein ist. Ehrenfest hat versucht, diese wichtige Eigenschaft der Kristalle durch ein spezielles Schema zu erklären. Unsere obigen Betrachtungen haben jedoch dieses Problem ohne spezielle Voraussetzung gelöst.

Wenn wir den Fall, in dem der atomare Wirkungsbereich groß ist, in Betracht ziehen, so müssen wir selbst bei kleiner Neigung die gegenseitige Energie zweier benachbarter Stufen nicht außer acht lassen. Überdies müssen wir nicht nur die gegenseitige Energie zweier benachbarter Stufen, sondern auch die zwischen drei, vier, ... nahe aneinander liegenden Stufen berücksichtigen. Dann erscheinen in der σ-Kurve die Knickpunkte sehr häufig. Im Grenzfalle wird die σ-Kurve eine glatte Kurve ohne Knickung,


1) Im allgemeinen Falle entsprechen $\textcircled{H}_1$, $\textcircled{H}_2$, ... den Orientierungen einfacher Indizes.

und dementsprechend bildet die Enveloppe der ebenen Flächen eine gekrümmte Fläche.

Von einem anderen Standpunkte aus betrachtet ist die Oberflächenenergie, d. h. die Arbeit, die erforderlich ist, um einen Kristall längs einer Fläche zu zerschneiden, dem Kubus des atomaren Wirkungsradius proportional, während die Stufenenergie, d. h. die für das Zerlegen einer Atomschicht in zwei Teile erforderliche Arbeit seinem Quadrat proportional ist. Das Verhältnis

$$X:\sigma_0$$

ist daher sehr klein und dementsprechend wird auch der ebene Bereich der dem Wert $\Theta = 0$ entsprechenden Fläche sehr klein. Auch hier ist die Möglichkeit der gekrümmten Oberfläche vorhanden[1]).

Es wird angegeben, daß der natürliche Diamant häufig in einem abgerundeten Oktaeder erscheint. Flüssige Kristalle, deren Gitterstrukturen heute noch etwas zweifelhaft erscheinen[2]), zeigen auch verschiedene gekrümmte Flächen. Ich habe jetzt nicht die Absicht, diese abnormalen Beispiele durch die Voraussetzung des großen atomischen Wirkungsbereiches zu erklären, da wir die Wirkung des umgebenden Mittels und die der Temperatur berücksichtigen müssen. Wir können aber bei dieser Betrachtung die Existenzmöglichkeit abgerundeter Kristalle begreifen.

Umgekehrt können wir aus der Tatsache, daß beinahe alle Kristalle polyedrische Gestalten haben, die Kleinheit des atomischen Wirkungsbereiches schließen. Bei heteropolaren Verbindungen, wie z. B. Steinsalz, ist der Wirkungsbereich eines einzigen Atoms nicht klein, da dieses elektrostatisch wirksam ist. Wenn man aber 8 nahe aneinander liegende Atome als eine Gruppe auffaßt, dann weicht die Wirkung dieser Gruppe von der eines Oktopols nur wenig ab.

Auf dem Kristalle erscheinen immer nur die Flächen mit einfachen Indizes. Diese Regelmäßigkeit ist als Rationalitätsgesetz bekannt. Wir können aus oben hervorgehobenen Betrachtungen schließen: **Die polyedrischen Kristallformen und das Rationalitätsgesetz sind unmittelbare Ergebnisse der Kleinheit des atomaren Wirkungsbereiches.**

4. Spaltbarkeit.

Auf Grund obiger Betrachtungen können wir auch die Spaltbarkeit der Kristalle erklären.

1) In diesem Falle können die in der Nähe der Oberflächen entstehenden Deformationen des Gitters nicht vernachlässigt werden. Auch dieser Umstand ruft die Abrundung des Kristalles hervor.

2) E. Hückel, diese Zeitschr. **22**, 561. 1921.

Diese merkwürdige Eigenschaft der Kristalle wurde schon von vielen Forschern eifrig untersucht[1]). Eine vollständige Erklärung ist aber noch nicht gegeben.

Wenn man z. B. den Steinsalzkristall betrachtet, so hat die Fläche (1, 0, 0) die kleinste Oberflächenenergie, das heißt, die dieser Ebene entsprechende Zerschneidungsarbeit ist am kleinsten. Dieses Minimum ist, entgegen gewöhnlichen Minima stetiger Funktionen, sehr scharf, so daß in der σ-Kurve eine Spitze erscheint[2]). Unter diesem Umstande können wir die Erscheinung der Spaltbarkeit leicht verstehen.

Bekanntlich hat der Kalkspat eine Gitterstruktur, die der des Steinsalzes ähnlich ist. Wenn man im Steinsalzgitter die Na-Atome

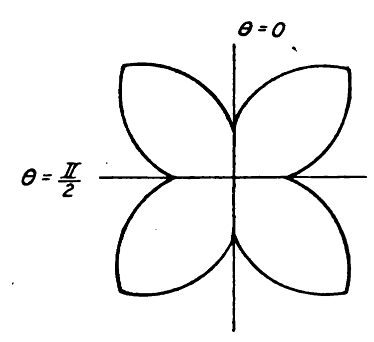


Fig. 11.

durch Ca-Atome und die Cl-Atome durch CO_3-Gruppen ersetzt, indem man das Gitter ein wenig deformiert, so erhält man das Kalkspatgitter. Da jedes Ca-Atom die Ladung $2e$ und jede CO_3-Gruppe die Ladung $-2e$ hat, so können wir das Ergebnis von § 2 im qualitativen Sinne auf diesen Fall übertragen. Die Würfelfläche des Steinsalzes entspricht der Rhomboederfläche des Kalkspates. Das Minimum der Oberflächenenergie muß also an den Rhomboederflächen erscheinen. Damit können wir die vollkommene Spaltbarkeit des Kalkspatkristalles sehr wohl verstehen.

Das Problem der Spaltbarkeit steht mit der Theorie der Elastizität im engen Zusammenhang. Somit ist eine quantitative Theorie sehr schwer aufzubauen. Aber als eine qualitative Theorie genügen die oben angegebenen Betrachtungen vollständig und wir können

$$\frac{1}{\sigma_0}\frac{d\sigma_0}{d\Theta}$$

als Maß der Spaltbarkeit betrachten.

1) Z. B. G. Wulff, diese Zeitschr. **21**, 718, 1920.

2) Fig. 11 zeigt σ des Steinsalzkristalles, wobei $\varphi = 0$, d. h. die Kurve $\sigma_{\Theta 0}$-Kurve ist.

5. Zusammenfassung.

Wir können die Resultate obiger Betrachtungen folgendermaßen zusammenfassen:

I. Eine Methode der Erweiterung der Born- und Sternschen Berechnung der Oberflächenenergie ist gefunden worden.

II. Es ist bewiesen worden, daß polyedrische Kristallformen und das Rationalitätsgesetz unmittelbare Ergebnisse der Kleinheit des atomischen Wirkungsbereiches sind.

III. Die Spaltbarkeit der Kristalle ist aus atomarer Wirkung erklärt worden.

(Eingegangen 29. Juli 1923.)

Die Art der Röntgenimpulse.

Von E. H. Kennard.

Das kontinuierliche Röntgenspektrum, das als Untergrund von allen Antikathoden emittiert wird, ist oft Impulsen zugeschrieben worden, die von den Kathodenstrahlen emittiert werden, wenn die sie bildenden Elektronen gebremst werden. Es interessiert zu untersuchen, welche Aussage die beobachtete spektrale Verteilung machen kann über die Form, die diese Impulse haben müssen, falls sie existieren, und so indirekt über den Charakter des Bremsprozesses. Die Frage ist auch von einigem mathematischen Interesse, weil man denken könnte, daß ein „Impuls" nicht ein Spektrum mit scharfer Grenzfrequenz ergeben kann.

1. Allgemeine Theorie.

Ein Impuls, in dem die Energie hauptsächlich in der Nachbarschaft einer bestimmten Wellenfront konzentriert ist, kann bequem durch ein Fourierintegral wie folgt[1]) dargestellt werden:

$$E = \int_0^\infty [f(p) \sin pt + g(p) \cos pt]\, dp, \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} \pi \cdot f(p) &= \int_{-\infty}^{\infty} E \cdot \sin pt\, dt; \\ \pi \cdot g(p) &= \int_{-\infty}^{+\infty} E \cdot \cos pt\, dt, \\ J_\nu &= \frac{c}{4}(f^2 + g^2), \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

wo $E = E(t)$ die elektrische Intensität ist, $p = 2\pi\nu$, wo ν die Frequenz, t die Zeit, c die Lichtgeschwindigkeit, und J_ν die spektrale Intensität in bezug auf die Frequenz, d. h. die Gesamtenergie des Impulses pro Einheit der Frequenz bedeutet. Die Funktionen f und g werden stetige Funktionen von p sein, wenigstens unter der Voraussetzung, daß E, als Funktion von t betrachtet, im Höchstfall eine endliche Zahl von Unstetigkeiten innerhalb irgendeines gegebenen Intervalles hat, — eine Bedingung, die wahrscheinlich immer in physikalischen Fällen erfüllt sein wird. Wenn die Strahlung nicht eben-polarisiert ist, so muß jede ihrer eben-polarisierten Komponenten allein gemäß diesen Gleichungen behandelt werden.

Nun ergibt das Experiment natürlich nur J_ν, so daß f und g nicht einzig und allein aus experimentellen Daten bestimmt werden können. Weiterhin stellt ein beobachtetes Spektrum notwendigerweise das durchschnittliche Ergebnis vieler Impulse dar, die sich einander wahrscheinlich nur in sehr roher Weise ähneln, denn der Bremsprozeß wird weitgehend von Elektron zu Elektron variieren, und ein gegebenes Elektron wird höchstwahrscheinlich eher eine Aufeinanderfolge von Impulsen emittieren als einen einzigen. Daher bleibt nur übrig, aus den spektralen Daten einen einzigen Impuls zu konstruieren, dem die tatsächlichen im Durchschnitt spektral äquivalent sind, und dann anzunehmen, daß irgendein allgemeiner Zug, der in den meisten der letzteren vorkommt, auch in dem ersteren auftreten wird.

Die scharf definierte obere Frequenzgrenze des beobachteten Spektrums erhält man, indem man einfach $f = g = 0$ setzt für alle Frequenzen oberhalb der Grenzfrequenz. Aber es ist offenbar so, daß ein Impuls dieser Art, der in einer graphischen Darstellung als Funktion der Zeit aufgetragen wird, sich in wenigstens einer Richtung in die Unendlichkeit erstrecken muß. Um dies zu beweisen, wollen wir annehmen, daß man im entgegengesetzten Fall ein gewisses Intervall wählen könnte, sagen wir von t_1 bis t_2, außerhalb dessen E überall Null ist. Möge E über dieses Intervall in einer Fourierreihe von Sinusgliedern entwickelt werden und möge $A_n \sin(nt + \alpha)$ irgendeines ihrer Glieder sein. Indem wir nun die Reihe für E in (2) einsetzen und die Integration ausführen, finden wir sofort für den besonderen Wert n der Größe p:

$$2\pi f(p) = 2\pi \cdot f(n) = A_n(t_2 - t_1)\cos\alpha,$$
$$2\pi \cdot g(p) = 2\pi g(n) = A_n(t_2 - t_1)\sin\alpha.$$

Es folgt daß, wenn J_ν und daher auch, nach (2) f und g für alle $\nu > \nu_0$ verschwinden, d. h. für $p > 2\pi\nu_0$, daß dann $A_n = 0$ für alle $n > 2\pi\nu_0$ sein muß: es muß somit der Wellenzug bestehen aus einer begrenzten Zahl von endlichen Zügen von Sinuswellen, die durch eine

1) C. I. Darwin, Phil. Mag. **43**, 641, 1922.

endliche Zahl von Ausdrücken der Fourierreihen gegeben sind. Ein wenig Überlegung zeigt aber, daß in einem solchen Falle die Integrale in (2) unmöglich für alle $p > 2\pi\nu_0$ verschwinden können, wie wir annahmen.

Ein unbegrenzter Wellenzug als Folge jedes Impulses ist natürlich nicht unmöglich, denn das Feld jedes einzelnen Atoms erstreckt sich ohne Zweifel bis in die Unendlichheit, und kein Elektron ist jemals gänzlich frei von Beschleunigung. Aber es gibt andere Möglichkeiten, die für sich sprechen: das Spektrum ist vielleicht jenseits der Grenzfrequenz nicht absolut dunkel, auch könnte unsere Theorie der Lichtwellen falsch sein. Diese Schwierigkeit hängt zusammen mit der des Bestehens eines endlichen Wellenzuges, der eine absolut monochromatische Menge Strahlungsenergie enthält, so wie es die Quantentheorie zu fordern scheint.

Ein anderer Punkt im Spektrum, der bestimmte Auskunft in bezug auf die Art des Impulses gibt, ist der Wert von J_ν für $\nu = 0$[1]). Nach (2) gilt:

$$\pi^2 f^2 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E(t)\sin pt\,dt\right]\left[\int_{-\infty}^{+\infty} E(t)\sin pt\,dt\right] = \int\int_{-\infty}^{\infty} E(t)\,E(t')\sin pt\sin pt'\,dt\,dt',$$

wo t und t' unabhängige Variable sind; addieren wir hierzu den entsprechenden Wert für $\pi^2 g^2$ und substituieren wir die Summe in der letzten der Gleichungen (2), so finden wir:

$$4\pi^2 J_\nu = c\int\int_{-\infty}^{+\infty} E(t)\,E(t')\cos p(t'-t)\,dt\,dt'. \quad (3)$$

Für $\nu = 0$ wird hieraus:

$$4\pi^2 J_0 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E(t)\,dt\right]^2. \quad (4)$$

Aus (3) erhellt, daß, wenn $E(t)$ immer dasselbe Vorzeichen hat, der Maximalwert von J_ν dann vorliegt für $\nu = 0$. Nun ist $E(t)$, das sich natürlich nur auf eine Schwingungsebene bezieht, proportional der Komponente der Beschleunigung des Elektrons in jener Ebene. Daraus folgt, daß, wenn J_0 nicht der Maximalwert von J_ν ist, die Strahlung dann nicht emittiert sein kann durch die schwingungsfreie Bremsung eines sich in einer geraden Linie bewegenden Elektrons.

In jedem Fall zeigt (4), daß $\sqrt{J_0}$ proportional ist $\int_{-\infty}^{+\infty} E\,dt$ oder der gesamten Geschwindigkeitsänderung des Elektrons in der Schwingungsebene von E. Wenn daher durch das Experiment gefunden werden sollte, daß $J_0 = 0$ ist, so könnten wir daraus den Schluß ziehen, daß das emittierende Elektron keine absolute Geschwindigkeitsänderung in Richtungen senkrecht zur Emissionsrichtung der Strahlung erfuhr; wir würden dann gezwungen sein zu schließen, daß das Spektrum nach allem nicht durch den Kathodenstrahl während seiner Bremsung emittiert wurde, sondern durch ein oder mehrere Elektronen, die durch den Zusammenstoß in Schwingungen versetzt wurden.

Selbst eine allgemein aufwärts gerichtete Konvexität in der für eine Schwingungsebene aufgenommenen und als Funktion von ν dargestellten Kurve für $\sqrt{J_\nu}$ macht es wahrscheinlich, daß die Komponente der Beschleunigung des Elektrons in jener Ebene zum mindestens einen Vorzeichenwechsel aufweist. Denn wenn wir $\sqrt{J_\nu}$ als stetige Funktion von ν annehmen, die linear für $\nu < \nu_0$ ist, und für $\nu > \nu_0$ verschwindet, und wenn wir $f = 0$ setzen, sodaß nach (2) $g = 2\sqrt{J_\nu/c}$ wird, dann ergibt (1) nach einer einfachen Integration einen einseitigen Impuls, der einer Beschleunigung mit durchweg demselben Vorzeichen entspricht; jeder Versuch hingegen, die Kurve für $\sqrt{J_\nu}$ nach oben zu biegen, scheint nach einer Reihe von Proben immer eine mehr oder minder ausgeprägte Zweiseitigkeit in den Impuls einzuführen. Es scheint nicht vorteilhaft zu sein, die Annahme fallen zu lassen, daß $f = 0$ ist, weil f selbst in (1) eine Komponente zu E hinzufügt, die symmetrisch mit Vorzeichenwechsel ist und die daher dazu neigt, eine Zweiseitigkeit einzuführen.

2. Anwendung auf experimentelle Daten.

Werte von $\sqrt{J_\nu}$ für das kontinuierliche Spektrum einer Wolfram-Antikathode bei 50000 Volt wurden aus Kurve F in Fig. 4 der Ulreyschen Arbeit[1]) berechnet und sind durch die dick ausgezogene Kurve BCH in Fig. 1 in willkürlichem Maßstab dargestellt. Die Grenzfrequenz ν_0 entspricht einer Wellenlänge von 0,25 Å.

Natürlich ist der Teil der Kurve, der für unseren Zweck am wichtigsten ist, unbekannt und wird es wahrscheinlich noch lange bleiben. Vom Standpunkt dieser Arbeit aus scheint es indessen kaum möglich zu sein, daß die Kurve in den Ursprung läuft, denn das würde, wie

1) Sommerfeld, Ann. d. Phys. 46, 721, 1915; Zobel, Phys. Rev. 7, 580, 1916.

1) Ulrey, Phys. Rev. 11, 401, 1918.



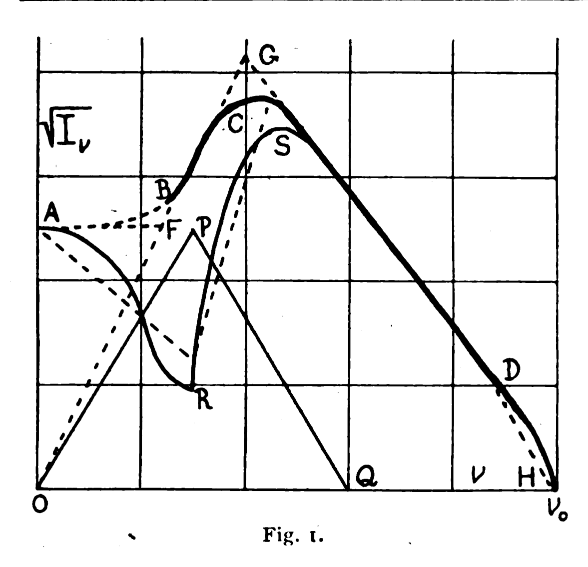


Fig. 1.

wir gesehen haben, bedeuten, daß die absolute Geschwindigkeitsänderung des Elektrons in Richtungen senkrecht zur Gesichtslinie Null ist.

Es wurde demgemäß, um eine mögliche Impulsform als Illustration der Theorie zu finden, die Kurve entlang der gestrichelten Linie bis A extrapoliert. Dann wurde zur bequemeren Berechnung die Kurve $ABCH$ angenähert ersetzt durch die gebrochene Linie $AFGDH$, f wurde gleich Null angenommen, so daß $g \sim \sqrt{J_\nu}$ wurde, und E wurde aus (1) berechnet. Das Ergebnis ist:

$$E = \frac{A}{t^2}[-19{,}0 \cos p_0 t + 6{,}25 \cos(0{,}9\, p_0 t) + \\ + 33{,}5 \cos(0{,}4\, p_0 t) - 20{,}75 \cos(0{,}24\, p_0 t)], \quad (5)$$

wo $p_0 = 2\pi\nu_0 = 24\pi \cdot 10^{18}$ und A eine unbekannte Konstante ist; diese Gleichung ist als Kurve I in Fig. 2 dargestellt.

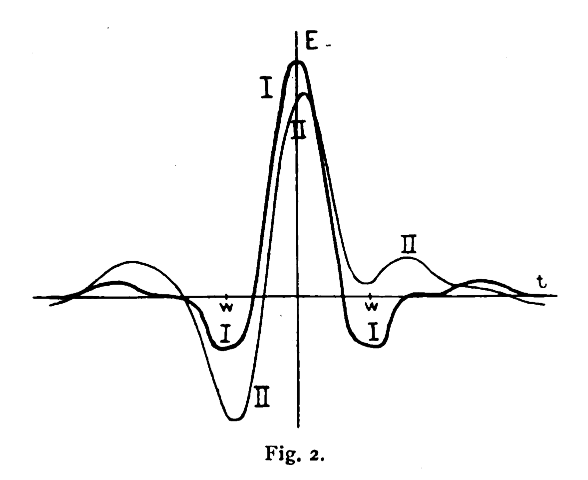


Fig. 2.

Eine andere mögliche Impulsform für dasselbe Spektrum erhielt man, indem man annahm, daß $\sqrt{c} \cdot f/2$ Werte hat, die durch die gebrochene Linie OPQ in Fig. 1 dargestellt sind. Es wurde dann g aus (2) berechnet, so daß sich die richtigen Werte für $\sqrt{J_\nu}$ ergaben, wodurch man für $\sqrt{c} \cdot g/2$ die Kurve $ARSDH$ erhielt; die letztere wurde dann bei der Berechnung durch die gestrichelte Linie ersetzt, und die Integrale in (1) wurden ausgewertet. Der Ausdruck für E war von demselben allgemeinen Typus wie (5), enthielt aber Sinus- und Cosinusglieder, er ist dargestellt durch Kurve II in Fig. 2. Etwas diesem Impuls Ähnliches könnte leicht emittiert werden während eines halbelastischen Zusammenstoßes eines Elektrons mit einem Atom.

Da die Energie proportional E^2 ist, so sieht man, daß die Konzentration der Energie in diesen Impulsen sehr groß ist, die unendliche Zahl der durch die Formeln gegebenen Glieder ist durchaus zu vernachlässigen. Wenn diese Glieder einfach außerhalb der gestrichelten Teile fehlten, so würde die spektrale Verteilung dadurch nicht wesentlich geändert werden.

Die Weite des zentralen Teiles ww ist etwa 1,9 Schwingungsperioden für die Grenzfrequenz des Spektrums und ist natürlich eng mit dieser Grenze verbunden.

Cornell University, 23. Juni 1923.

(Übersetzt von Fr. Trappe.)

(Eingegangen 20. August 1923.)

Versuch zur Demonstration der Ladungen von Metalldämpfen im Lichtbogen.

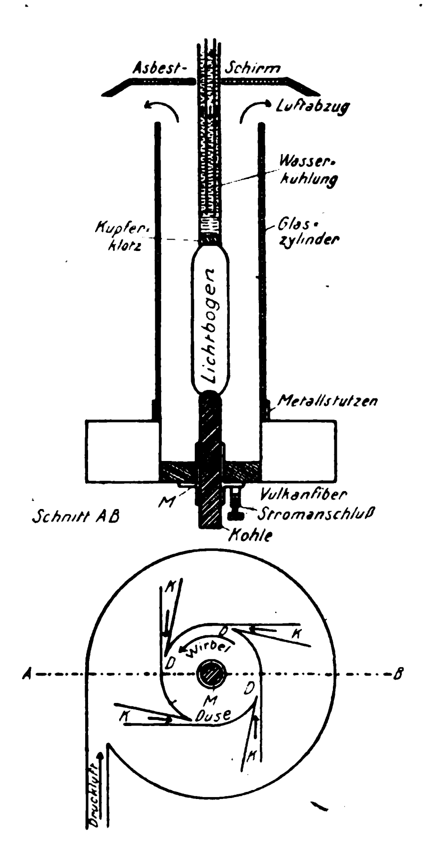
Von A. Salb.

Aus Versuchen Lenards[1]) geht hervor, daß die an den Elektroden eines Lichtbogens entstehenden Metalldämpfe zum großen Teil positive elektrische Ladungen tragen. Es werden daher, wie Lenard zeigte, Dämpfe, die an der positiven Elektrode entwickelt werden, unter der Einwirkung des elektrischen Eigenfeldes im Lichtbogen von der positiven Elektrode weg zur negativen geführt, während am negativen Pol entstehende Dämpfe durch die Wirkung desselben Feldes auf die Elektrode zurückgetrieben werden. Für die Lichtemission hat das zur Folge, daß das Licht von Metalldämpfen, die aus der positiven Elektrode kommen, praktisch den ganzen Raum zwischen den beiden Elektroden erfüllt, während das Licht von Dämpfen, die aus der negativen Elektrode stammen, auf deren unmittelbare Umgebung beschränkt bleibt.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17, 221, 1905.



Im Folgenden ist eine auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. Zenneck ausgearbeitete Anordnung beschrieben, welche diese Erscheinung in besonders effektvoller Weise einem großen Auditorium vorzuführen gestattet und die sich auch für eine Reihe anderer spektraler Versuche besonders zu eignen scheint. Diese Laboratoriumsanordnung ist praktisch identisch mit einer von der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen für Beleuchtungszwecke vorgeschlagenen (D.R.P. Nr. 243084) und ist dem Stickoxydofen dieser Firma nachgebildet:



Der Bogen brennt in einem vertikal stehenden etwa 5 cm weiten Glaszylinder (Auerzylinder) und wird durch einen Luftwirbel stabilisiert, der durch tangentiales Einblasen von Druckluft in einer metallenen Verlängerung des Zylinders erzeugt wird und zugleich eine gute Kühlung des Zylinders bewirkt. Das tangentiale Einblasen der Luft geschieht durch Kammern K (Figur), deren Anordnung aus der Figur ersichtlich ist. Die untere Elektrode wird durch ein federndes Messingrohr M gehalten, die obere ist in einen isolierenden Halter so eingespannt, daß sie leicht axial verschoben werden kann.

Die Zündung erfolgt erst nach Erregung des Luftwirbels, dessen Stärke man am besten so nachreguliert, daß der Bogen zu einem Hohlzylinder auseinandergeblasen erscheint. Der Bogen läßt sich dann unter langsamer Verstärkung des Luftwirbels z. B. bei der meist verfügbaren Netzspannung von 220 Volt und bei einer Stromstärke von 4—6 Amp. leicht 6—8 cm in die Länge ziehen und in dieser Länge dauernd in Betrieb halten, vorausgesetzt, daß die Elektroden bei dem Auseinanderziehen einigermaßen zentriert bleiben, da der Bogen sonst ausgeblasen wird. Bei Verwendung größerer Stromstärken kann man den Bogen vorübergehend noch weiter auseinander ziehen; die Hitze im Zylinder wird dann aber so groß, daß die Kühlung durch den Luftwirbel für Dauerbetrieb nicht mehr ausreicht und der Zylinder in Gefahr kommt zu schmelzen. Beobachtet wird der Bogen zweckmäßigerweise in seiner Projektion.

Nimmt man nun als obere Elektrode einen mit fließendem Wasser gekühlten Kupferklotz (vgl. Figur!), den man vor dem Versuch kurz in Salzsäure tauchte, und als untere Elektrode eine in einer schwachen Lithiumsalzlösung getränkte Homogenkohle, so beobachtet man Folgendes:

Macht man 1. die lithiumgetränkte Kohle zur positiven Elektrode, so erfüllen die roten Lithiumdämpfe entsprechend dem oben Ausgeführten den ganzen Bogen, während von den Kupferchloriddämpfen kaum etwas zu sehen ist. Macht man dagegen 2. die lithiumgetränkte Kohle zur negativen und das Kupfer zur positiven Elektrode, so sieht man nun den ganzen Bogen von den Kupferchloriddämpfen hellgrün gefärbt. Diese Dämpfe breiten sich also nun in dem ganzen Lichtbogen von oben nach unten aus, obwohl der Luftstrom entgegenwirkt. Die roten Lithiumdämpfe, die doch der Luftwirbel nach oben zu reißen sucht, umsäumen dagegen infolge der elektrostatischen Anziehung nur mehr die negative Kohle. Bedingung für das Gelingen des Versuches ist eine genügend große Feldstärke zwischen den beiden Elektroden. Man muß daher den Bogen eventuell kürzer brennen lassen, als es mit der vorhandenen Spannung an sich möglich wäre.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 2. September 1923.)

BESPRECHUNGEN.

P. Ludewig, Die physikalischen Grundlagen des Betriebes von Röntgenröhren mit dem Induktorium. (Strahlentherapie Bd. VII.) 8°. VIII u. 138 S. Mit 152 Abbildungen im Text. Berlin, Urban & Schwarzenberg. 1923. Gz. M. 7.50.

Das Ziel des Verfassers war es, in Form einer Monographie die physikalischen Grundlagen der weit verbreiteten Induktor-Apparatur darzustellen und gleichzeitig seine den Fachleuten wohl zumeist entgangenen Arbeiten über die Charakteristikentheorie bekannter zu machen. Zugleich soll die Bedeutung der elektrischen Schwingungen für die Erzeugung einer genau definierten Strahlung in den Vordergrund gerückt werden.

Der Verfasser geht in seiner Darstellung von den Fundamenten der Elektrizitätslehre aus und führt den Leser an der Hand von Formeln ohne langwierige und für den Mediziner unverständliche Ableitungen und an der Hand sehr zahlreicher und vorzüglicher Abbildungen zum Ziele. Das Buch gibt eine straff aufgebaute und erschöpfende Darstellung der physikalischen Gesetze, ihrer Anwendungen und der Aufgaben für den Betrieb gashaltiger (Ionen-)Röhren mit dem Funkeninduktor. Historisches über den Werdegang der Induktoren bis zu den modernsten Maschinen macht die Lektüre abwechslungsreich.

Zu bedauern ist, daß die Vorgänge bei den Hochvakuum-Elektronenröhren, deren Verwendung auch bei Induktorapparaturen heute mehr und mehr Platz greift, nicht mit behandelt werden.

Ein Literaturverzeichnis sowie ein alphabetisches Register vervollkommnen den Wert des Buches, das sowohl dem Physiker und Techniker wie dem Arzte bestens zu empfehlen ist.

Druck und Papier sind gut; besonders die Wiedergabe der Figuren ist ausgezeichnet.

Hans Küstner.

C. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. III. Band, II. Abteilung: Die Lehre von der Wärme. Herausgegeben von G. Schmidt. 8°. 30 Bogen. Mit 110 Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1923. Grundzahl geh. M. 15.50, geb. M. 18.—.

Die großen Vorzüge dieses Lehrbuches haben wir bei der Besprechung des I., II. und III. Bandes in dieser Zeitschrift genügend gewürdigt. Der vorliegende 2. Teil des III. Bandes ist ebenfalls seinen Vorgängern durchaus ebenbürtig. Auch dieser Band ist im Vergleich zur ersten Auflage stark umgeändert. — Die Einteilung ist kurz folgende: Zunächst werden die Grundlagen der Thermodynamik in sehr klarer und leicht verständlicher Form entwickelt (1). — Ihre Kenntnis wird dann geschickt benutzt, um bereits betrachtete Erscheinungen thermodynamisch zu vertiefen, so daß das Theorem von Nernst einem leicht verständlich wird. — Die beiden nächsten Kapitel bringen die Anwendung der Thermodynamik auf den allgemeinen Fall des Überganges einer Substanz aus einem Zustand in den andern. — Im fünften Kapitel finden sich die Eigenschaften der gesättigten Dämpfe mit Einschluß der Hygrometrie, im sechsten die der ungesättigten Dämpfe. — Das Schlußkapitel behandelt das Gleichgewicht sich berührender Körper, insbesondere die Phasenregel und die thermodynamische Theorie verdünnter Lösungen und deren praktische Verwendung. — Wie immer findet sich am Ende jedes Kapitels eine reiche Angabe von einschlägiger Literatur. Auch diesen Band des trefflichen Lehrbuches können wir wärmstens jedem lernenden und lehrenden Physiker wie jedem, der Interesse für Physik hat, empfehlen.

Karl Bergwitz.

E. Bauer, Die Grundprinzipien der rein naturwissenschaftlichen Biologie und ihre Anwendungen in der Physiologie und Pathologie. (Vorträge und Aufsätze über Entwickelungsmechanismus der Organismen, herausgegeben von W. Roux.) XXIV. gr. 8°. 75 S. Berlin, J. Springer. 1920. Grundzahl M. 6.—

Dieses Büchlein stellt einen bemerkenswerten Versuch in der Richtung dar, die Aufgaben und Methoden der Biologie abzugrenzen. Der Verfasser hat durchaus recht, wenn er betont, daß die Biologie, seien wir „Vitalisten", seien wir „Mechanisten", ihre eigene Prinzipien haben muß, die die Lebewesen kennzeichnen und nur dann hat man zu versuchen diese Prinzipien auf physikalische Gesetze zurückzuführen, ebenso wie zuerst die beiden Hauptsätze der Thermodynamik historisch vor der mechanischen Interpretation aufgestellt wurden. Der Verfasser stellt wirklich solche Prinzipien auf, er sucht sie sogar aus seiner Definition des Lebewesens thermodynamisch zu beweisen. Natürlich über die Richtigkeit und was nicht minder wichtig ist, über die Fruchtbarkeit der Prinzipien kann nur Erfahrung entscheiden.

Brody.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. K. Löwner für Mathematik.

Ernannt: Studienrat Dr. F. Böhm zum nichtbeamteten a. o. Professor für Mathematik an der Universität München, Professor Dr. E. Hilb an der Universität Würzburg zum ord. Professor der Mathematik daselbst, der Privatdozent für analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. techn. Albin Kurtenacker zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent Dr. Franz Weidert zum a. o. Professor für Physik an der Technischen Hochschule Berlin.

Berufen: Der Professor der Physik an der Universität Breslau Dr. Eberhard Buchwald auf das neugegründete Ordinariat für theoretische Physik an die Technische Hochschule Danzig.

Verliehen: Dem Privatdozent für theoretische Physik und Chemie an der Universität München Dr. Karl Herzfeld der Titel a. o. Professor.

Gestorben: Der ord. Professor für Mathematik und mathematische Physik an der Technischen Hochschule Dresden Geh. Hofrat Dr. Georg Helm, der emeritierte o. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Graz Hofrat Oskar Freiherr Peithner v. Lichtenfels, der frühere ord. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Königsberg Geh. Regierungsrat Dr. Albert Stutzer, der ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Porto Dr. Antonio Joaquim Ferreira da Silva.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 18. 15. September 1923. 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 20 am 5. Oktober 1923.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten.

(Auszug aus der Göttinger Habilitationsschrift.)

Von A. Goetz.

Disposition.

Das Ziel der Arbeit.
1. Die bekannten Änderungen des elektrischen Verhaltens der Metalle bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten.
   a) Die Leitfähigkeit.
   b) Die thermoelektrischen Effekte.
   c) Der Photoeffekt.
   d) Die hierüber bestehenden theoretischen Vorstellungen und die Folgerungen für den glühelektrischen Vorgang.
2. Das glühelektrische Verhalten von Kupfer, Eisen und Mangan bei ihren Umwandlungs- und Schmelzpunkten.
   a) Die Apparatur und die Meßmethode.
   b) Die Auswertung der Messungen.
   c) Das Ergebnis der Messungen bei
      α) Elektrolytkupfer.
      β) Elektrolyteisen.
      γ) Mangan.
3. Kritik der bestehenden theoretischen Vorstellungen über Leitungselektrizität und Glühemission.
   Zusammenfassung.
   Schluß.

Das Ziel der Arbeit.

Die vorliegenden Untersuchungen haben das Ziel, die glühelektrische Elektronenemission einiger Metalle an der Schwelle von Umwandlungs- und Schmelzpunkten zu bestimmen.

Bekanntlich gilt für die thermische Elektronenemission das auf der gaskinetischen Theorie der Elektrizitätsleitung aufgebaute Richardsonsche Gesetz, dessen Konstitution es gestattet, die in ihm enthaltenen Materialkonstanten — die Zahl der Leitungselektronen N und die Austrittsarbeit γ — getrennt quantitativ zu bestimmen. Die zahlreichen experimentellen Prüfungen dieser Gesetzmäßigkeit ergaben eine sehr genaue Anlehnung an den errechneten Verlauf, wobei aber bemerkt werden soll, daß die Meßgenauigkeit außerordentlich groß sein muß, um die möglichen kleinen Änderungen zu bestimmen, weil die Resultate bei glühelektrischen Untersuchungen durch Strukturänderungen der Kathode (Rekristallisation und Zerstäubung) und die geringsten Änderungen des extremen Vakuumgrades sehr schwer quantitativ reproduzierbar sind. Außerdem sind die durchmessenen Temperaturintervalle meist zu klein, um z. B. eine mögliche geringe Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit zu bestimmen, weil die untere Temperaturgrenze durch die Kleinheit der Emission festgelegt wird, welche durch das unvermeidliche Leitvermögen des Rezipienten, statische Aufladung der Innenwände und die immer noch fragliche Emission positiver Ionen verdeckt wird, während die höchste Temperatur bei den schwerschmelzenden Metallen durch Oberflächenänderungen und Zerstäubung für quantitative Messungen sehr bald erreicht wird (bei etwa 2200°).

Schließlich sei hier darauf hingewiesen, daß bei den meisten glühelektrischen Untersuchungen die Kathode direkt durch Joulesche Wärme geheizt wurde, also entweder kontinuierlich oder periodisch stromdurchflossen war, ein Vorgang, der wahrscheinlich die Zerstäubung bei hohen Temperaturen beeinflußt.

Aus den angeführten Gründen ist es naheliegend, die Glühemission von Metallen zu untersuchen (siehe z. B. Cermak[1]), welche nicht stromdurchflossen sind und durch die Art ihrer Anbringung auch die Messung im geschmolzenen Zustand gestatten. Einerseits ist damit der Meßbereich nach oben hin erweitert (soweit nicht Einschränkung durch Verdampfung bestehen) und die Zahl der der Untersuchung zugänglichen Metalle vergrößert, andererseits ist es von wesentlichem theoretischen Interesse, die Kenntnis von den elektrischen Eigenschaften der Metalle bei Struktur- und Phasenänderung zu erweitern.

Gerade die glühelektrischen Erscheinungen

1) Cermak, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 414, 1912.

haben die bestehenden Vorstellungen über die Elektrizitätsleitung in Metallen ausschlaggebend beeinflußt, während die übrigen elektrischen Vorgänge bei Struktur- und Zustandsänderungen oft zu bedeutenden Diskrepanzen mit den bestehenden Theorien führten.

So zerfällt die Arbeit in eine zusammenfassende Betrachtung der schon bekannten Änderungen des elektrischen Verhaltens in den zu erörternden Punkten und deren theoretische Deutung, in eine Darlegung der glühelektrischen Untersuchung und deren Ergebnisse und schließlich in eine kritische Betrachtung der bestehenden Theorien im Lichte der neu gefundenen Ergebnisse. Es soll aber hier sogleich bemerkt werden, daß die Versuche auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen können, da die Zahl der untersuchten Metalle zu gering ist, ebenso Legierungen und Halbleiter nicht einbegriffen sind.

1. Die Änderung des elektrischen Verhaltens der Metalle bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten.

a) Die Leitfähigkeit.

Schon an dieser Stelle soll eine prinzipielle Schwierigkeit erwähnt werden, welche verhindert, zwischen den Resultaten dieser Arbeit und den bekannten Untersuchungen direkte Parallelen zu ziehen. Bei der Untersuchung der glühelektrischen Vorgänge ist man notwendig auf Temperaturen angewiesen oberhalb von ca. 950°, man muß daher mit den Messungen in einem Gebiet beginnen, wo die meisten Untersuchungen über das elektrische Verhalten der Metalle aufhören und wo die metallographischen Eigenschaften der Metalle noch nicht entfernt durchforscht sind wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten, welche fehlerfreie Versuchsbedingungen in diesen Temperaturbereichen mit sich bringen. So beschränken sich die Leitfähigkeitsmessungen größtenteils, die thermoelektrischen und magnetischen Untersuchungen m. W. mit ein bis zwei Ausnahmen, die Druckmessungen ausschließlich auf Metalle, die unterhalb der Rotglut schmelzen oder Modifikationsänderungen erleiden. Allerdings sind auch unter diesen Umständen Anhaltspunkte gegeben, um einen Einblick in die Verhältnisse zu erlauben und hier und da Extrapolationen auf andere Stoffe bzw. andere Temperaturintervalle zu gestatten. —

Generell ist das Resultat der Untersuchungen der Leitfähigkeitsänderungen beim Schmelzen nach Baedeker[1]) und Siebel[2]), daß im Schmelzpunkt sich der Widerstand sprunghaft steigert. Die von Baedeker angegebenen Untersuchungen wurden in neuester Zeit von Tsutsumi[1]) bis zum Kupfer erweitert, welcher Fall später noch ausführlicher behandelt werden soll.

Das Ergebnis aller vorliegenden Untersuchungen führt zu der bemerkenswerten Tatsache, daß das Verhältnis:

$$\frac{\text{Widerstand (flüssig)}}{\text{Widerstand fest}} = \text{ca. } 2$$

ist mit Ausnahme der sich bei Druck-, thermoelektrischen, galvano- und thermomagnetischen Verhältnissen abnorm verhaltenden Metalle *Sb*, *Bi*, *Ga* und *Hg*. —

Sehr eingehend ist auch die Abhängigkeit des Leitfähigkeitssprunges von dem Druck durch Bridgeman[2]) untersucht worden, leider entziehen sich die untersuchten Elemente (*K*, *Na*, *Li*, *Ga*) infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes der glühelektrischen Untersuchung. Sehr bemerkenswert ist aber das Resultat, daß beim Schmelzen der Druckkoeffizient stets größer wird, und zwar immer in dem Sinne seines Vorzeichens in der festen Phase (+ bei *Li*, — bei *K*, *Na* und *Ga*).

Die bei Modifikationsänderungen reiner Metalle entstehenden Leitfähigkeitssprünge sind noch zu wenig untersucht, erwähnt sei das Ergebnis von Koenigsberger an Silizium zwischen — 200° und + 900°, das aber wegen der noch nicht einwandfrei festgestellten Natur und Lage der Umwandlungspunkte schwer nachzuprüfen ist.

b) Die thermoelektrischen Effekte.

Zur Erklärung des Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Metallen sind thermoelektrische Versuche im Schmelzpunkt schon seit langem unternommen worden, allerdings oft mit widersprechenden Resultaten.

Die Untersuchungen beschränken sich auf leichtschmelzende Metalle, wovon eine große Reihe von Cermak und Schmidt[3]) geprüft wurden. Cermak faßt seine Resultate dahin zusammen, daß „... bei keiner der untersuchten Metallkombinationen, wenn eines der Metalle fest oder flüssig ist, irgendein Sprung der thermoelektrischen Kraft stattfindet ...". Koenigsberger und Weiß[4]) haben dagegen Sprünge im Schmelzpunkt der einen

1) Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in Metallen. Seite 33. Braunschweig 1911.

2) Siebel, Die Elektrizität in Metallen. ibid. 1922.

1) Tsutsumi, Science Rep. Tôhoku Univ. **7**, 93, 1918.

2) Bridgeman, Proc. Nat. Acad. **6**, 505, 1920.

3) Cermak u. Schmidt, Ann. d. Phys. **26**, 521, 1908; **33**, 1195, 1910; **36**, 575, 1911.

4) Koenigsberger u. Weiß, Ann. d. Phys. **35**, 1, 1911.



Komponente bemerkt. Siebel[1]) und Gelhoff und Neumeier[2]) haben diese Untersuchungen von neuem mit großer Genauigkeit unternommen mit dem Ergebnis, daß im Schmelzpunkt leichtschmelzender Metalle eine Unstetigkeit der Kurve eintritt in dem Sinne, daß der Anstieg der thermoelektrischen Kraft beim Schmelzen geringer wird. Unregelmäßigkeiten des Verlaufes im Schmelzen werden mit dem Auftreten der thermoelektrischen Zusatzspannung zwischen der festen und flüssigen Komponente desselben Metalls gedeutet, die

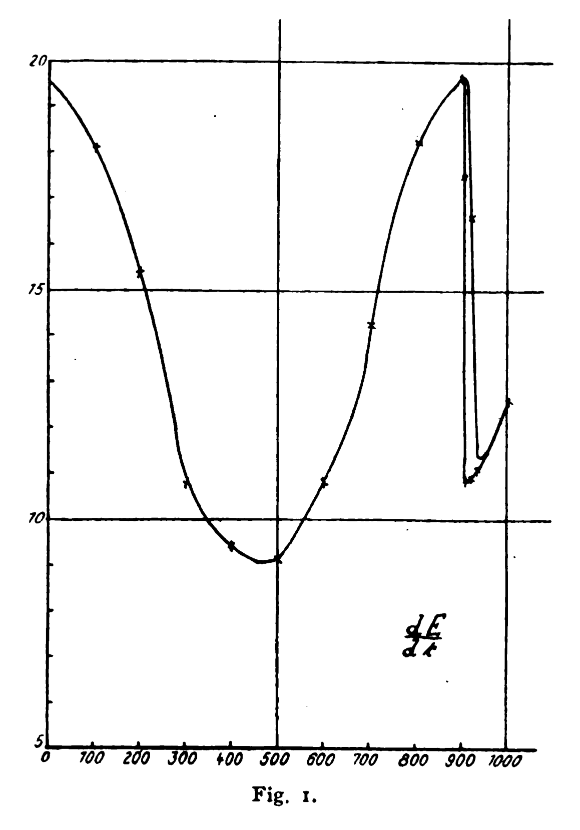


Fig. 1.

Unstetigkeit selbst wird theoretisch mit der Annahme erklärt, daß die Elektronendichte im Metall direkt proportional der Metalldichte ist.

Somit erscheint es also wahrscheinlich, daß beim Schmelzen eine wenn auch kleine Änderung der thermoelektrischen Kräfte vorhanden ist, was auch mit den übrigen Untersuchungen übereinstimmt, bei denen die entsprechenden Änderungen der Thermokräfte bei Legierungen und Umwandlungen derselben bestimmt wurden. Wesentlich ist aber das Resultat, daß die Änderungen thermoelektrischer Art an den kritischen Punkten in eine wesentlich kleinere Größenordnung fallen als die Leitfähigkeitssprünge.

Die thermoelektrischen Verhältnisse bei Modifikationsänderungen der einen Komponente sind nur in ganz wenigen Fällen untersucht worden. Es sei hier auf die Untersuchung von Burgess[1]) hingewiesen, die deshalb von besonderem Interesse ist, weil sie sich auf das in dieser Arbeit glühelektrisch untersuchte vakuumgeschmolzene Elektrolyteisen bezieht, allerdings nicht die glühelektrisch bestimmte Modifikationsänderung (γ/δ) einbegreift. Die nach den Versuchsdaten gezeichneten Kurven — für die Thermospannung Fig. 1, den Peltiereffekt Fig. 2 — zeigen bei der Umwandlung

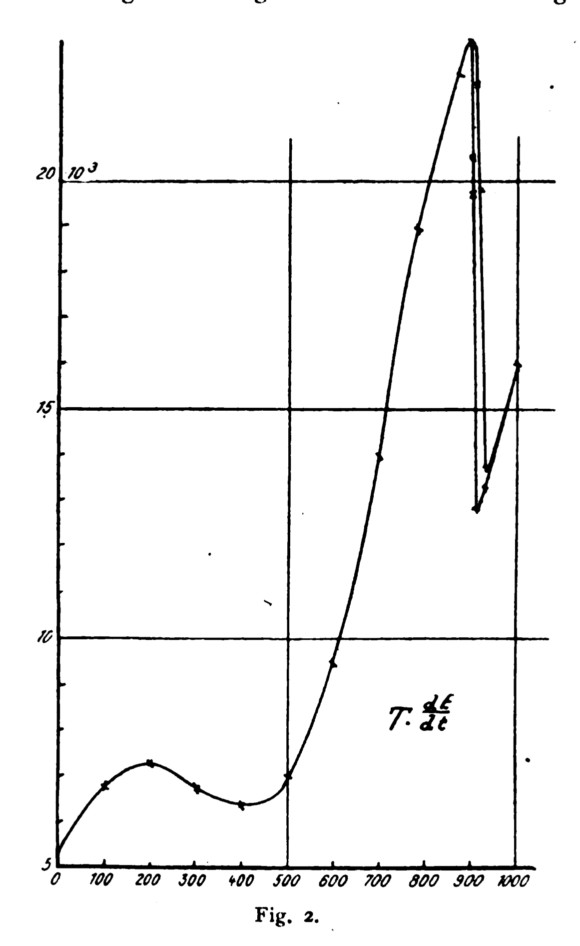


Fig. 2.

des Eisens in die β-Form keine Änderung, wohl aber im β/γ-Punkt bei etwa 900°. Für die später weiter ausgeführte Theorie sei hier darauf hingewiesen, daß der Übergang α/β nicht von einer Änderung im Kristallsystem begleitet ist, daß aber der β/γ-Punkt den Übergang der kubischen in die regulär-oktaedrische Form

1) Siebel, Ann. d. Phys. **45** (4), 839, 1914 und **60** (4), 260, 1919.

2) Gelhoff u. Neumeier, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 201, 1919.

1) Burgess, Bull. Bur. of Standard **14**, 15, 1918.



nach Benedicks[1]) und F. Wever[2]) darstellt. Auch bei dieser Untersuchung zeigt sich die durch nicht genaue Reversibilität der Allotropie verursachte Hysteresiserscheinung. Vorläufig ist die Schwankung bei 400° nicht mit einem Umwandlungspunkt molekularer oder magnetischer Natur zu erklären. —

c) Der Photoeffekt.

Von besonderem Interesse für diese Untersuchung ist das photoelektrische Verhalten der Metalle beim Schmelzen — ist doch die Analogie zwischen der lichtelektrischen und der thermischen Elektronenemission ebenso naheliegend als oft versucht.

Leider liegen über das photoelektrische Verhalten der Metalle beim Schmelzen nur die Untersuchungen von Pohl an Quecksilber und von Dember[3]) an einer Kalium-Natrium-Legierung vor, Metalle, die naturgemäß von der glühelektrischen Untersuchung ausgeschlossen sind. Beide Arbeiten ergeben keinen Unterschied oder merkliche Diskontinuität in der Elektronenemission beim Übergang in die flüssige Phase. Eine Unregelmäßigkeit in der Demberschen Untersuchung, die etwas oberhalb des Schmelzpunktes seiner Legierung liegt, wird von ihm auf eine Änderung des Reflexionsvermögens der Oberfläche zurückgeführt. —

d) Die hierüber bestehenden theoretischen Vorstellungen und die Folgerungen für den glühelektrischen Effekt.

Zur Erklärung der im Vorhergehenden beschriebenen elektrischen Vorgänge bei Strukturänderungen des Leiters fehlt es nicht an theoretischen Vorstellungen, die aber zum größten Teil deshalb nicht ganz befriedigend sind, weil keine der bestehenden Leitungstheorien frei von Widersprüchen mit den mannigfachen Erscheinungen ist. Es soll daher im folgenden eine kurze Darstellung der wichtigsten Theorien Platz greifen, die eine Deutung des glühelektrischen Effektes zulassen.

Die erste durchgearbeitete theoretische Vorstellung vom Wesen der elektrischen Leitung stammt von Riecke, Drude und Lorentz und übernimmt bekanntlich die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie. Man nimmt in diesem Sinne an, daß in jedem Leiter eine spezifische Zahl freier Elektronen existiert, welche den Elektrizitätstransport vermittelt. Als zweite Aussage dieser Vorstellung wird diesen freien Elektronen eine bestimmte freie Weglänge zugeschrieben, im übrigen gilt das Maxwellsche Verteilungsgesetz.

Über die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur kann diese Theorie a priori nichts aussagen, da sowohl N, die Zahl der freien Elektronen, als auch λ, die freie Weglänge, unbekannt sind. Es fehlt daher nicht an Hypothesen, N und λ die zur Klärung der verschiedenen experimentellen Befunde erforderlichen Änderungen zuzuschreiben. Unerklärbar bleibt aber der „Supraleitungseffekt", da in der Nähe des absoluten Nullpunktes die freien Elektronen ruhen müßten, also Elektrizität nicht zu transportieren vermöchten.

Der Sprung, welchen die Leitfähigkeit bei Änderungen des Aggregatzustandes erleidet, muß so erklärt werden, daß entweder die Zahl der freien Elektronen oder die mittlere freie Weglänge kleiner wird, nach Lorentz ist nämlich die Leitfähigkeit:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{\varepsilon^2 N \lambda v}{\alpha T},$$

wo die spezifische Ladung, v die mittlere Geschwindigkeit, α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase, T die absolute Temperatur bedeutet Man kann also nicht entscheiden, ob sich N, λ oder v ändert.

Auch die erwähnte, von Bridgeman untersuchte Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei Metallen und Metalloiden in festem und flüssigem Zustand läßt sich mit der gaskinetischen Theorie nicht befriedigend deuten, da die Leitfähigkeitszunahme bei steigendem Druck nur durch eine nicht plausible Vergrößerung zu erklären ist[1]).

Zur Erklärung der thermoelektrischen Erscheinungen muß man die Annahmen dahin modifizieren, daß auch die Zahl der freien Elektronen eine Funktion der Temperatur ist innerhalb desselben Leiters, so daß einem Temperaturgefälle längs des Leiters auch ein elektrischer Potentialgradient entspricht. Mit dieser kontinuierlichen Änderung von N steht im Einklang, daß die thermoelektrischen Kräfte im Schmelzpunkt nur eine geringe Unstetigkeit zeigen, im Widerspruch aber die Tatsache des Widerstandssprunges.

Wie erwähnt, ist die durch die gaskinetische Elektronentheorie gegebene Gesetzmäßigkeit der glühelektrischen Vorgänge eine Hauptstütze für sie gewesen, so daß sich die Frage erhebt, welche Annahmen der Theorie zur Ableitung

1) Benedicks, Iron and Steel 1912.
2) F. Wever, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung 3, 45, 1921.
3) Dember, Ann. d. Phys. 23, 957, 1907.

1) Bridgeman, Proc. Acad. Nat. 6, 505, 1920.

des Richardsonschen Gesetzes benutzt wurden.

Die Richardsonsche Gleichung steht auf dem Boden einer rein thermodynamischen Auffassung des Problems. Richardson, Wilson u. a. m. betrachten die im Metall enthaltenen freien Elektronen als Gas von definiertem Druck, zum Austritt aus der Oberfläche ist eine — möglicherweise temperaturabhängige — „Austritts- bzw. Verdampfungsarbeit" zu leisten. Das verdampfte Elektronengas steht also immer im thermodynamischen Gleichgewichtszustand mit den im Metall befindlichen Elektronen. So folgt unter Benutzung der Clausius-Clapeyronneschen Beziehung für den Sättigungsstrom:

$$i = N \cdot \varepsilon \sqrt{\frac{R}{2\pi m}} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\gamma}{RT}},$$

wo γ die Austrittsarbeit, R die Gaskonstante und m die Masse des Elektrons bedeutet. Fast alle bisher veröffentlichten Untersuchungen ergaben nun bei sauberen Versuchsverhältnissen die Temperaturunabhängigkeit von N und γ, eine Tatsache, die im Widerspruch zu der theoretischen Forderung steht, welche die Erklärung der thermoelektrischen Vorgänge bezweckt. Es sei hier auf eine von Richardson[1]) selbst hingewiesene Abweichung aufmerksam gemacht, wonach H. L. Cook[2]) bei Osmiumdraht eine Unregelmäßigkeit bei einer bestimmten Temperatur gefunden hat.

Baedeker versucht, die gleiche thermodynamische Betrachtung auf die thermoelektrischen Vorgänge zu übertragen[3]), indem bei Temperaturerhöhung eine Steigerung des Dampfdruckes der Elektronen erfolgen soll, so daß ein Teil von ihnen zu den kälteren Stellen „abdestilliert". Zur Behebung einiger thermodynamischer Schwierigkeiten wurde diese Anschauung von Krüger[4]) mit der Annahme modifiziert, daß erst unter bestimmten Einflüssen (Temperaturerhöhung, elektrisches Feld usw.) die gebundenen Elektronen in Freiheit gesetzt werden, eine Vorstellung, welche später weiter verfolgt werden soll, welche aber insofern besonderes Interesse beansprucht, als sie den Übergang zu der „phoretischen" Elektronentheorie von Benedicks[5]) darstellt.

Die zahlreichen Widersprüche, welche die kinetische Elektronentheorie nicht zu lösen vermag, führten Benedicks zu einer grundsätzlich anderen Anschauung, welche von dem sicherlich richtigen Grundsatz ausgeht, daß „... von jeder Theorie der Leitung der Metalle gefordert werden muß, daß sie im allgemeinen eine verbesserte Leitung ergibt, wenn die Atomabstände abnehmen ...". Dieser Autor stellt sich den Mechanismus der Leitung so vor, daß „... die Leitung dadurch zustande kommt, daß die Elektronen unter der Einwirkung des elektrischen Feldes von Atom zu Atom übergehen beim Zusammenstoß der Atome ...".

Da die kinetische Gastheorie zeigt, daß abstoßende Kräfte zwischen den Korpuskeln nicht bestehen, sondern „... nur durch den der kinetischen Bewegung entsprechenden gegenseitigen Anprall der Atome vorgetäuscht werden ...", so ergibt sich eine immer größere Annäherung der Atome aneinander bei tiefen Temperaturen, was einen immer reibungsloseren Elektronenübergang — die Supraleitung — bedingt. Damit ist auch der mit der Temperatur ansteigende Widerstand zwanglos erklärt, der sich, sobald die Atome translatorische Energie erhalten, d. h. im Schmelzpunkt, sprunghaft ändern muß.

Die spezifische Leitfähigkeit führt Benedicks auf die „atomare" zurück, die definiert wird:

$$K_A = \frac{K \cdot A}{s},$$

wo K die spezifische Leitfähigkeit, A das Atomgewicht, s das spezifische Gewicht bedeutet. Die Atome im festen Körper schwingen mit der Frequenz ν hin und her und geben dabei je nach den Valenzverhältnissen ein oder mehrere Elektronen ab. Ist die abgegebene Elektrizitätsmenge C, so gilt für die Leitfähigkeit:

$$K = C \cdot \nu,$$

wo C eine Materialkonstante darstellt, welche die Leichtigkeit des Elektronenaustausches bedeutet — die „Elektroaffinität" des Metalles.

Die Benedickssche Auffassung erklärt in ihrer bisherigen Fassung eine Reihe von Erscheinungen nicht, auch ist der Vorgang der Elektronenübertragung beim „Zusammenstoß der Atome" schwer vorstellbar, sie enthält aber zweifellos einen richtigen Kern, da sie eine Gesetzmäßigkeit der spezifischen Widerstände der Leiter im Rahmen des periodischen Systems durch die Einführung der atomaren Leitfähigkeit zu finden erlaubt. Einige Unklarheiten bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Widerstände sind von Grüneisen[1])

1) Richardson, Emission of electricity from hot bodies. p. 65. London 1921.
2) H. L. Cook, Phil. Mag. **21**, 408, 1911.
3) Baedeker, diese Zeitschr. **11**, 809, 1910 und Ann. d. Phys. **35**, 75, 1911.
4) Krüger, diese Zeitschr. **11**, 800, 1910; desgl. **12**, 360, 1911.
5) Benedicks, Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 351, 1916.

1) Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53, 1918.

durch die Einführung des Begriffs der korrespondierenden Temperaturen aus der Debyeschen Theorie der Atomwärmen [1]) beseitigt worden.

Leider ist m. W. noch nicht ein erfolgreicher Versuch gemacht worden, die glühelektrischen und thermoelektrischen Vorgänge im Sinne dieser Auffassung zu deuten. —

Als dritte Leitungstheorie, welche wesentlich neue Anschauungen einführt, ist die Theorie von Borelius [2, 3]) von Wichtigkeit. Nach ihr wird die Elektrizitätsleitung durch Elektronen bewerkstelligt, welche in den intermolekularen Zwischenräumen ihren Platz haben und durch dieselbe Kraft, welche die Existenz des Raumgitters ermöglicht, in dieser Lage gehalten werden. Der Vorzug dieser Annahme besteht darin, daß nun die Forderung einer Äquipartition der thermischen Energie des Körpers auf die Atome und die Leitungselektronen nicht mehr erforderlich ist, solange nämlich die Atomschwingungen völlig geordnet sind, d. h. ein Gitter besteht. Für diesen Fall sind die Kraftfelder der Atome symmetrisch, irgendwelche Kräfte werden also auf das Elektron nicht ausgeübt. Wird die periodische Bewegung der Atome aber gestört, wie es z. B. beim Schmelzen der Fall ist, so bewirkt dieser Umstand eine Erhöhung der Elektronenenergie.

Ein weiterer Vorteil der Boreliusschen Theorie ist der, daß sie verhältnismäßig leicht eine Erklärung auch der thermoelektrischen Effekte geben kann. Ausgehend von der Bohrschen Auffassung, daß die thermoelektrischen Größen von einer Änderung der atomaren Kraftfelder ausschlaggebend beeinflußt werden, weist Borelius nach, daß der elektrotherme Einfluß einer Änderung der Elektronenenergie oder -zahl bei starren Feldern klein ist gegenüber der Änderung der Kraftfelder der Atome. So kann er z. B. die Thomsonwärme allein durch eine Änderung dieser Kraftfelder deuten, indem er die Elektronenenergie sehr klein annimmt. Es folgt aus dieser Vorstellung, daß die Zahl der Leitungselektronen von der Form des Gitters abhängt, daß also bei einer Verschiebung oder Zerstörung des Gitters eine Änderung der thermoelektrischen Effekte auftreten muß. Das steht im Einklang mit den beschriebenen Beobachtungen von Burgeß und ist mit Rücksicht auf die Resultate dieser Untersuchung von Wichtigkeit, weil sie die Auffassung, daß die Leitungselektronen nicht vollständig frei, sondern in irgendeiner Weise in dem Raumgitter eingruppiert sind, auch durch den Verlauf der Glühemission bei Umwandlungen bestätigt.

Die Leitung im geschmolzenen Leiter ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gitter zerstört wird und die Atome translatorische Energie erhalten. Für diesen Fall ergibt sich also das Bild, welches die gaskinetische Theorie entwirft. Allerdings ist in diesem Fall die geringe Änderung der thermoelektrischen Kräfte nicht ohne weiteres zu erklären, insbesondere die erwähnte Beziehung, daß die elektrotherme Änderung proportional dem Volumensprung ist, ein Vorgang, welcher darauf hindeutet, daß die thermoelektrischen Kräfte in sehr enger Beziehung zu der Zahl der Leitungselektronen stehen.

Welche Folgerungen können nun aus der Benedickschen und Boreliusschen Auffassung für den Mechanismus des glühelektrischen Elektronenaustritts gezogen werden?

Der grundlegende Unterschied dieser Hypothesen gegenüber der gaskinetischen Elektronentheorie ist der, daß die Atome bzw. ihre Kraftfelder von ausschlaggebendem Einfluß auf die leitungselektrischen Vorgänge sind, daß also die Energie der Leitungselektronen klein ist gegenüber der Atomenergie und die Leitungselektronen in irgendeiner Form an das Raumgitter gebunden sind.

Welche Vorgänge glühelektrischer Art bei Modifikations- und Phasenänderung können nach den geschilderten übrigen leitungselektrischen Vorgängen und Anschauungen vorhergesagt werden?

Die gaskinetische Theorie und insbesondere die Richardsonsche Vorstellung gestattet keine Aussage über das Verhalten der „Verdampfungswärme" der Elektronen bei den zu untersuchenden Umwandlungen. Die thermoelektrischen Beobachtungen und deren Deutung gestatten aber vorherzusagen, daß bei Modifikationsänderungen eine Änderung der Dichte der Leitungselektronen, d. h. der Konstanten N, im Schmelzpunkt aber eine solche nicht eintreten darf.

In welcher Weise die sprunghafte Abnahme der freien Weglängen der Elektronen beim Schmelzen — die Erklärung der gaskinetischen Theorie für den Leitfähigkeitssprung — die Elektronenemission beeinflußt, kann ebensowenig gesagt werden.

2. Das glühelektrische Verhalten von Kupfer, Eisen und Mangan bei ihren Umwandlungs- und Schmelzpunkten.

a) Die Apparatur und die Meßmethode.

Die Vakuumapparatur bestand aus der Kombination einer Pfeifferschen Ölpumpe, der

1) Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.
2) Borelius, Ann. d. Phys. **53**, 615, 1917.
3) Borelius, Ann. d. Phys. **57**, 231, 1918.

Gaedeschen rotierenden Quecksilberpumpe und einer Gaedeschen Diffusionspumpe. Zwischen den letzten beiden Pumpen befand sich ein abgekürztes MacLeodsches Manometer und eine Trockenvorrichtung mit Phosphorsäureanhydrid. Ersteres diente dazu, die Drucke vor der Diffusionspumpe zu bestimmen bzw. festzustellen, mit welcher Geschwindigkeit die Diffusionspumpe arbeiten konnte, was bei der sehr schwierigen und langwierigen Evakuierung von großer Wichtigkeit war. Von der Diffusionspumpe an bis zum Rezipienten war jeder Schliff vermieden, Rezipient, Gasfalle, Absorptionsrohr und Barometerhahn waren miteinander verblasen. Der abgekürzte Barometerverschluß diente dazu, bei einer Unterbrechung des Auspumpens den Rezipienten dicht gegen die Dampfstrahlpumpe abzuschließen, das Adsorptionsrohr dazu, die Pumpgeschwindigkeit nach Bedarf zu vergrößern bzw. denn Diffusionswiderstand der Leitung herabzusetzen. Wie später noch ausführlicher gesagt werden soll, traten nämlich vorübergehend sehr erhebliche Gasabgaben auf, besonders bei Temperaturen, innerhalb welcher der Heizdraht schon weißglühte, also außerordentlich empfindlich war. Da nun die Pumpgeschwindigkeit der Diffusionspumpe durch den Leitungswiderstand begrenzt ist, so war in solchen Punkten der Draht gefährdet, weshalb die Adsorptionskohle abgekühlt wurde und diese nun die abgegebenen Gase schneller aufnahm, weil der Leitungswiderstand zwischen dem Adsorptionsrohr und dem Rezipienten nur etwa den 10. Teil der Gesamtleitung betrug.

Eine erhebliche experimentelle Schwierigkeit bestand in der Konstruktion des Schmelztiegels und der Heizung desselben. In zweijährigen Versuchen wurden mehrere Methoden ausgearbeitet, die sich in der Art der Energiezuführung für den Ofen unterscheiden. Außerordentlich erschwerend ist der Umstand, daß die großen, zur Heizung erforderlichen Energiemengen zu ihrer Zuleitung in das Innere des Rezipienten die Einführung großer Metallmassen in das Hochvakuum bedingen und dieses oft fast unmöglich machen.

Es bestehen zur Zuführung des Heizstromes zwei Möglichkeiten: die indirekte durch Induktion von Schwingungen und die direkte durch Joulesche Wärme. Im folgenden soll nur die letzte Anordnung beschrieben werden, da sie bei den beschriebenen Versuchen angewendet wurde, sie besitzt den Vorteil der vereinfachten Versuchsanordnung und des geringeren Stromverbrauches, erschwert aber durch die großen Metallmassen das Entgasen und gestattet nicht die Erreichung der höchsten Temperaturen.

Der Rezipient selbst war folgendermaßen gebaut (Fig. 3): Der Glasballon A trägt neben der Zuleitung in seinem oberen Ende die Ansätze B_1 und B_2, durch welche Platindurchführungen zu den Elektroden führen. Das untere Ende von A ist der Schliff C, in den das Bodenstück D paßt, dieses besitzt ebenfalls zwei Ansätze E_1 und E_2, zylindrische Glas-

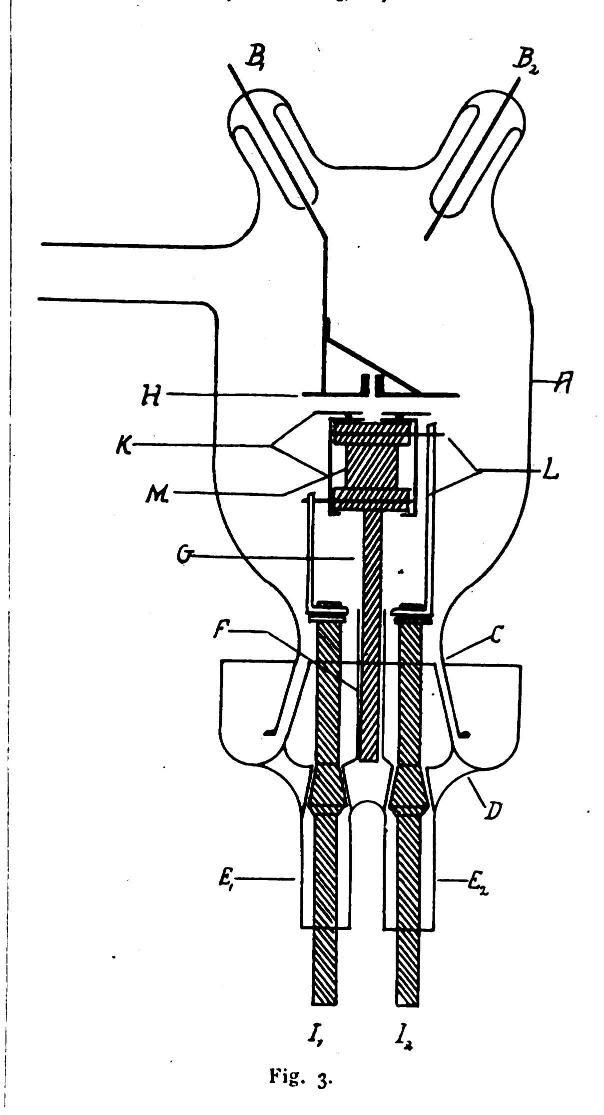


Fig. 3.

stutzen, die oben in je einen Schliff auslaufen und die zur Aufnahme der Stromzuführungen für den eigentlichen Ofen dienen. In der Mitte des Bodenstückes ist ein Glasrohr F eingeschmolzen, dessen lichte Weite genau gleich dem Querschnitt des Kohlestabes G ist, welcher den Ofen trägt.

Durch die Stutzen E_1 und E_2 sind die Eisenstäbe I_1 und I_2 eingeführt, welche in der Mitte einen Schliffkonus tragen, der in den entsprechenden Hohlkonus im Bodenstück D paßt.

Am oberen und unteren Ende sind auf diese Elektroden Gewinde aufgeschnitten, welche Muttern zur Befestigung der Anschlüsse tragen. Die Dichtung der Schliffe *E/I* war deshalb schwierig, weil Gummifett naturgemäß wegen seines nicht zu vernachlässigenden Dampfdruckes nicht verwendet werden durfte, Quecksilberdichtung aber durch die senkrecht nach unten gerichtete Lage der Stutzen nicht ohne weiteres angängig war. Die Schliffe wurden deshalb zunächst mit dem Bodenstück nach oben gedreht, eine etwa 4 mm hohe Schicht Quecksilber aufgeschüttet und diese wieder mit einer Mischung von in Glyzerin (wasserfrei) aufgeschlämmter Bleiglätte überschichtet. Nach einigen Tagen war die Masse vollständig erstarrt, so daß die Stutzen nach unten gerichtet werden konnten, ohne daß das Quecksilber seine Lage änderte. Der Nachteil dieser Art der Dichtung ist die große Temperaturempfindlichkeit, da das Quecksilber so keinen Raum mehr hat, sich auszudehnen und bei geringer Temperaturerhöhung den Schliff sprengt. Da andererseits zur Entgasung des Rezipienten eine hohe Temperatur erforderlich ist, so mußte die Kühlung des Rohres so eingerichtet werden, daß das Bodenstück auf Zimmertemperatur, der eigentliche Rezipient aber eine Temperatur von 300°-400° erhielt. Das wurde erreicht, indem der ganze Rezipient in einen Behälter gehängt wurde, welcher bis zur Höhe von *D* mit Wasser, darüber mit Paraffinöl gefüllt war. Das Wasser wurde mit einer Kühlschlange gekühlt. --

An dem oberen Ende von I_1 und I_2 waren Kupferstäbe angeschraubt, in welchen die Wolframzuführungen *L* zu dem Ofen befestigt waren. Dieser ist im Durchschnitt vergrößert in Fig. 4 gezeichnet. Er wird getragen von einem Stab aus Homogenkohle, welche — wie alle Kohleteile — im Vakuum vorgeglüht worden war, um die Reste organischer Bindemittel zu beseitigen. Zur Verringerung der Wärmeableitung war der Stab so dünn wie möglich. Sein oberes Ende war ganz schwach konisch geschliffen und auf diese Weise in der Bohrung des eigentlichen Kohlerohrofens *M* befestigt. Dieser bestand ebenfalls aus Homogenkohle und war im mittleren Teil auf eine Wandstärke von etwa $^1/_{10}$ mm abgeschliffen, wobei auf die größte erreichbare Genauigkeit und Gleichmäßigkeit Wert gelegt wurde. In den ringförmig verstärkten Endstücken waren die Rillen *Q* so eingedreht, daß sie ein Schraubengewinde von etwa 2 Gängen bildeten, in welche eine genau passende Wolframspirale von 0,8 mm Drahtdurchmesser paßte. Auf diese Weise war ein von der Temperatur ziemlich unabhängiger Kontakt hergestellt. Selbstverständlich durfte das Schmelzgut nicht mit Kohle direkt in Berührung kommen, weshalb das Kohlerohr mit einem genau passenden Rohr aus Magnesia oder Zirkonoxyd ausgefüttert war (*O*). Der Boden wurde aus gestampfter Magnesia *P* gebildet, die immer wieder von neuem gesintert und nachgepreßt wurde. Um das Schmelzgut auf ein gewisses Potential bringen zu können und die emittierten Elektronen nachzuführen, war in dem Tiegel noch die Wolframelektrode *N* eingelassen, welche mit der negativen Elektrode der Heizstromzuführung verbunden war. —

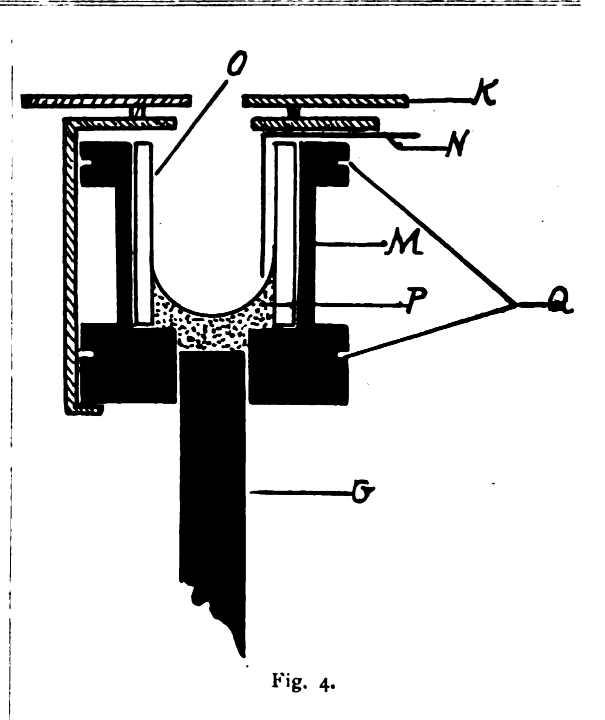


Fig. 4.

Sollte diese Vorrichtung zur Elektronenstrommessung dienen, so mußte verhindert werden, daß die Elektronen der übrigen glühenden Tiegelteile in die Anode gelangten. Deshalb war über dem Schmelzgut die Blende *K* angebracht, welche mit drei Bändern um den ganzen Ofen gelegt wurde, sobald der Tiegel beschickt worden war. Die Blende bestand aus zwei Teilen, d. h. zwei konzentrisch liegenden Blenden, welche im Abstand von etwa 1 mm aneinander genietet waren. Die Öffnung der unteren Blende war kleiner als die Tiegelöffnung, um zu verhindern, daß die von der inneren, nicht vom Metall bedeckten Tiegelwand emittierten Elektronen austreten könnten. Hierüber war im Abstand von etwa 1,5 mm eine zweite größere Blende angebracht, deren innere Öffnung konzentrisch über derjenigen der erstgenannten Blende lag. Hierdurch sollte bewirkt werden, daß diejenigen Elektronen, welche

von der unteren Blende bei Rotglut emittiert wurden, nicht an die Anode gelangten. Bei hohen Temperaturen des Schmelzgutes ließ es sich nämlich nicht vermeiden, daß die darüber liegende Blende durch Strahlung erheblich erwärmt wurde. Nach außen überragten die Blenden den Ofen nach allen Seiten hin, so daß auch von hier keine Elektronen an die Anode gelangen konnten, sobald das positive Ende des Ofens in leitende Verbindung mit der Blende gebracht wurde.

Die Anode H besteht aus einer Eisen- bzw. Tantalplatte, die in der Mitte eine Bohrung aufweist, welche nach oben durch einen kleinen Zylinder desselben Materials verlängert wird. Die Bohrung dient als Schauloch für den Ofen, die Verlängerung sollte dazu dienen, daß die Elektronen, welche durch das Loch hindurchschießen, an den Wänden des Kanals aufgefangen werden.

Die Zuführung B_2 wurde bei den beschriebenen Versuchen nicht benutzt, sie sollte ursprünglich als Zuleitung zu einem Gitter dienen, um Austrittsgeschwindigkeiten messen zu können. Da sich aber die verdampfenden Metallmengen auf ihn niederschlugen, so war eine exakte Messung wegen der sich ständig ändernden Gitterkonstanten unmöglich und wurde deshalb diese Elektrode später entfernt.

Die Entgasung des Röhreninnern nahm mehrere Tage in Anspruch, was durch die großen, im Vakuum befindlichen Materialmengen sehr leicht erklärlich ist.

Die Temperatur wurde im Verlauf von etwa 3 Tagen bis auf etwa 1700° gesteigert. Man konnte es auf diese Weise erreichen, daß eine Zerstäubung des Drahtes vollkommen verhindert wurde. Selbstverständlich durfte in dieser Zeit der Entgasungsprozeß auch nachts nicht unterbrochen werden.

Das Kriterium für die Güte des Vakuums bestand neben den Vorvakuummessungen und den glühelektrischen Kriterien, welche der Verfasser[1]) a. a. O. beschrieben hat, in den immer wiederholten Widerstandsbestimmungen des Heizdrahtes und Kohlerohres, bei denen sich eintretende Veränderungen durch Rekristallisation und Zerstäubung sehr bald zeigten.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe des Wannerschen Pyrometers. Die durch die Öffnung in der Anode austretende Strahlung des Schmelzgutes wurde nach dem Durchgang zwischen den Ansätzen B_1 und B_2 an einem Metallspiegel reflektiert und das Bild der Öffnung auf den Spalt des Pyrometers mit einer Linse geworfen. Die Anbringung einer planparallelen Platte für den Strahlendurchgang am Rezipienten war wegen der unvermeidlichen Kittung unmöglich, weil dadurch die Güte des Vakuums sehr stark beeinträchtigt worden wäre.

Vor der Messung wurde einerseits die Richtigkeit der Angaben des Pyrometers mit der Bestimmung der Strahlung im Platinschmelzpunkt geprüft, andererseits auf dieselbe Methode der Absorptionskoeffizient von Glas, Spiegel und Linse bestimmt.

Da die Ofenanordnung naturgemäß in keiner Weise einem „schwarzen Körper" entsprach, so mußten alle Messungen auf die thermodynamische Temperatur zurückgeführt werden, nachdem die entsprechende Korrektur für die Absorption der Apparatur in Rechnung gezogen war. —

Der Absorptionskoeffizient wurde nach Gleichung (1) bestimmt, wonach das Schwächungsverhältnis:

$$\log \operatorname{nat} \varphi = \frac{c}{\lambda} \frac{T - T'}{(T + 273)(T' + 273)}, \tag{1}$$

für $c = 1{,}43$ und $\lambda = 0{,}65 \cdot 10^{-4}$ cm.

Es ergab sich für φ der Wert $1{,}057_{22}$.

Die Umrechnung der schwarzen (gemessenen) Temperatur in die thermodynamische erfolgte nach der Beziehung:

$$T = \frac{T_s \cdot c}{c - \lambda T_s \cdot \log \operatorname{nat}(1/1 - r)}, \tag{2}$$

wo T die thermodynamische, T_s die schwarze Temperatur, c die Konstante des Strahlungsgesetzes und r das Reflexionsvermögen bedeutet. —

Die Elektronenstrommessung erfolgte durch ein Galvanometer von 10^{-9} Amp. Empfindlichkeit, das durch parallel geschaltete Widerstände weitgehend aperiodisch gedämpft war. Die Anodenspannung wurde von zwei kleinen Hochspannungsdynamomaschinen zu je 550 Volt geliefert, ihre Messung erfolgte mittels Elektrometer. —

Der Hochvakuumofen wurde mit Akkumulatorenstrom von 30 Volt und 20 Amp. geheizt. Die Schaltung ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Die Regulierung des Stromes erfolgte durch die Widerstände R_1—R_3. Der Widerstand R_3 ist etwa 10 mal größer als R_2 und gestattet auf diese Weise eine genaue Einregulierung des Heizstromes. Der Widerstand R_1 ist mit R_2 in Serie und hat den Zweck, durch Kurzschließen eine bestimmte Stromsteigerung, die vorher festgelegt wurde, momentan hervorzurufen.

Bei den Vorversuchen hatte es sich nämlich herausgestellt, daß es unmöglich ist, die Elek-

1) Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums. Braunschweig 1922.

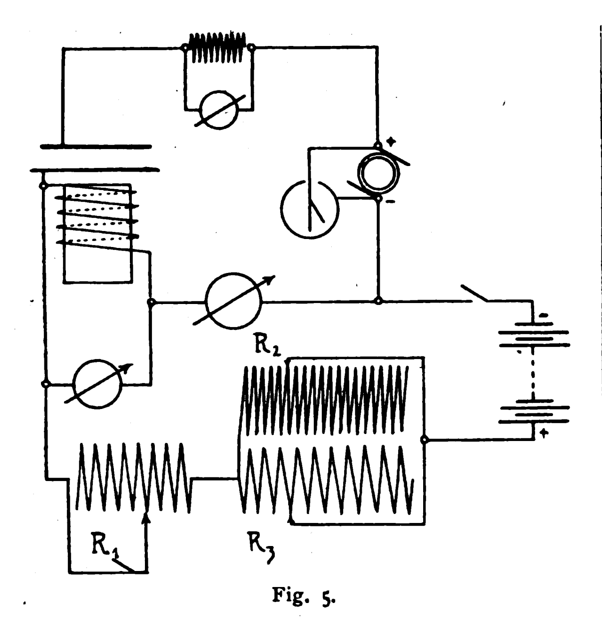


Fig. 5.

tronenemission bei einer so genau definierten Temperatur, wie es die Lage des Schmelzpunktes erfordert, zu messen. Infolgedessen wurde dasselbe Verfahren angewendet, wie es bei metallographischen Untersuchungen von jeher üblich ist: Man bestimmt die Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurve, nimmt also in diesem Falle die Elektronenemission als Funktion der Zeit innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles auf. Mit Rücksicht darauf, daß die Abkühlung ebenso einem Exponentialgesetz folgt wie die Elektronenemission, mußte man sich in den meisten Fällen auf die Erhitzungskurve beschränken, weil der Stromabfall im anderen Falle so schnell vor sich geht, daß eine genaue Messung nicht möglich ist.

Die Aufzeichnung des zeitlichen Intervalles eines bestimmten Stromanstieges erfolgte chronographisch mit einem Morseapparat, der vorher genau eingestellt wurde, um zu vermeiden, daß durch Aufdrücken des Schreibrädchens die Laufgeschwindigkeit des Papierstreifens verringert wurde.

Gleichzeitig wurde mittels Stoppuhr die Versuchsdauer gemessen, indem das Auslösen und Abstoppen der Uhr vor Beginn und nach Abschluß der Messung auf dem Streifen markiert wurde. So hatte man aus dem Abstand dieser beiden Zeichen noch eine Kontrolle über die ordnungsgemäße Durchlaufsgeschwindigkeit. Diese betrug ungefähr 22 mm/sec. Die Messung ging also folgendermaßen vor sich:

Zuerst wurde das Temperaturintervall bestimmt, indem gemessen werden sollte (aus einem später erwähnten Grunde durfte dieses nicht zu groß sein). Dann wurde der Widerstand R_1 so einreguliert, daß durch Kurzschließen desselben die entsprechende Heizstromerhöhung erreicht wurde. Pyrometrisch wurde die Anfangs- und die Endtemperatur durch mehrere Messungen so genau als möglich festgelegt.

Darauf wurde das Sättigungspotential (etwa 500 Volt) bestimmt und die Anodenspannung um etwa 10 Proz. gesteigert, damit die kleinen Spannungsschwankungen, welche bei den verwendeten Maschinen nicht zu vermeiden sind, sich nicht auf die Größe des Elektronenstromes auswirkten. Hierauf wurden die Nebenschlüsse des Galvanometers so einreguliert, daß sein Meßbereich gerade dem der Temperatursteigerung entsprechenden Stromzuwachs entsprach, hierauf die Stoppuhr ausgelöst (erste Streifenmarke), dann R_1 kurzgeschlossen (zweite Streifenmarke) und nun auf dem Streifen der Durchgang jedes Skalenteiles durch das Fadenkreuz des Fernrohres vermerkt. War die Endtemperatur erreicht, d. h. stieg der Strom nicht mehr merklich (nach etwa 3 Minuten), so wurde die Uhr gestoppt (dritte Streifenmarke) und die Messung so beendigt.

b) Die Auswertung der Messungen.

Die so erhaltenen Marken auf dem Morsestreifen wurden nun folgendermaßen ausgewertet:

Es wurde zuerst der Abstand der Zeitmarken voneinander gemessen und auf diese Weise die sekundliche Durchlaufsgeschwindigkeit bestimmt. Dann wurden die Abstände der *Je* in einem Diagramm aufgetragen, dessen Abszisse die Abstände bzw. die Zeit, dessen Ordinate die Stromwerte waren. Kurve 1 in Fig. 6.

Es kommen für die Abkühlungsgeschwindigkeit bekanntlich das Newtonsche und das

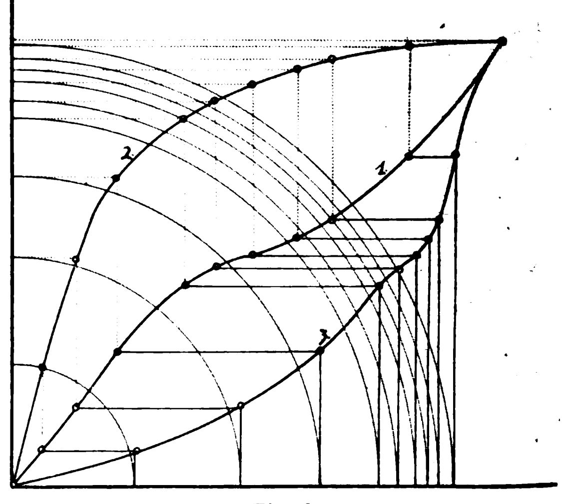


Fig. 6.

Stephansche Gesetz in Betracht. Nach dem ersten ist die Geschwindigkeit proportional der Differenz der in jedem Augenblick erreichten Temperatur und der Endtemperatur, nach dem letzten proportional der Differenz der 4. Potenz dieser Größen. Die Genauigkeit des Stephanschen Gesetzes ist bei größeren Temperaturintervallen größer, für die in dieser Arbeit vorkommenden geringen Temperaturdifferenzen genügt aber das Newtonsche Abkühlungsgesetz, das den Vorzug der Einfachheit besitzt. Ist T_0 die niedrige, T die hohe Temperatur, t die Zeit und c eine Konstante, welche die Wärmekapazität und die Strahlungsoberfläche enthält, so gilt bekanntlich für die Abkühlungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeit:

$$v = c(T - T_0). \tag{1}$$

Da $v = dT/dt$ ist, so ergibt die Integration:

$$T' = T_0 + e^{ct}, \tag{2}$$

wo T' die jeweils erreichte Temperatur bedeutet. Die Konstante c ist bei jedem Versuch leicht zu bestimmen, da die Temperaturdifferenz zu Anfang und bei Ende der Messung bekannt war, ebenso die Zeit, welche der Prozeß erforderte, da die Konstanz des Elektronenstromes ein sehr feines Kriterium bildet. c ist dann definiert durch:

$$c = \log\text{nat}\,(T - T_0)/t, \tag{3}$$

so läßt sich also die Erhitzungskurve in jedem Falle in das Diagramm zeichnen (Kurve 2 in Fig. 6).

Eine Komplikation tritt bei dieser Konstruktion ein, sobald in einem Temperaturbereich ein Haltepunkt eintritt, wo die zugeführte Wärmemenge zur Kristallisation oder zum Schmelzen verwendet wird. Da die Masse des Ofens bei diesen Versuchen groß ist gegen die eingeführte Metallmenge, so sind diese Haltepunkte außerordentlich klein, sie wurden aber trotzdem in Rechnung gezogen, wobei folgender Weg eingeschlagen wurde:

Die Konstante c ist definiert durch:

$$\gamma/(m\alpha + m'\alpha'),$$

wenn γ der Oberflächenfaktor des Ofens, m und m' die Massen des Ofens und des Schmelzgutes, α und α' die entsprechenden spezifischen Wärmen bedeuten. $\gamma/m\alpha'$ läßt sich leicht durch Temperaturmessung am unbeschickten Ofen bestimmen, m' wird durch Wägung, α' aus vorhandenen Untersuchungen festgestellt.

Die aus der Versuchsdauer und dem Temperaturintervall bestimmte Konstante c ist, wenn ein solcher Haltepunkt einbegriffen ist, um die Schmelzwärme zu groß:

$$c = \gamma/(m\alpha + m')(\alpha' + \alpha_s'), \tag{4}$$

daher folgt die Temperaturkurve (2) in diesem Falle dem Gesetz:

$$T' = T_0 + e^{t(c - m'\alpha_s')} \tag{5}$$

bis zum Schmelzpunkt, von da ab gilt:

$$T' = T_0 + e^{(t+t')(c - m'\alpha_s')}, \tag{5a}$$

wo t' die Zeit bedeutet, während welcher der Temperaturanstieg nicht erfolgt, die Dauer des Haltepunktes. t' kann berechnet werden aus:

$$t' = t_g - \frac{\log\text{nat}\,(T - T_0)}{c - m'\alpha_s'}, \tag{6}$$

in welchem Fall T die Endtemperatur, t_g die Gesamtzeit bedeutet. Die so entstehende Kurve gilt nur, wenn α' auch nach der Umwandlung bzw. Schmelzen bestehen bleibt. In sehr vielen Fällen besitzt aber das neu entstandene Material eine andere spezifische Wärme, so daß die Konstante nach dem Haltepunkte sich ändert. Ein solcher Fall ist aber bei den untersuchten Materialien nicht eingetreten. Überhaupt ist die Korrektur der Kurven wegen des außerordentlich kleinen Wertes von m'/m so gering, daß sie in die Größenordnung der Fehler bei der pyrometrischen Temperaturbestimmung fällt. —

Nachdem nun der zeitliche Verlauf der Temperatur bekannt ist, kann die Kurve 1 (Fig. 6) so geschoren werden, daß sie die Funktion $Je = f(T)$ darstellt. Zur Verdeutlichung des graphischen Verfahrens sind auf der Kurve 2 zehn Punkte angenommen, während in Wirklichkeit natürlich alle gemessenen Punkte bestimmt wurden. Nachdem die Ordinate eine Teilung erhalten hatte, welche der Temperatur (Kurve 2) entsprach, wurden durch Projektion der Punkte auf Kurve 2 die Temperaturen gefunden, welche den entsprechenden Zeiten zugeordnet waren. Der entsprechende Abschnitt auf der Ordinatenachse wurde auf die Abszisse übertragen und so der Abszissenwert gefunden, dessen Ordinatenwert derselbe wie auf Kurve 1 ist. So entspricht also die Kurve 3 dem Verlauf, welcher durch das Richardsonsche Gesetz bestimmt ist.

Dieses gibt bekanntlich die Abhängigkeit der emittierten Elektronenzahl von der Temperatur unter der Voraussetzung, daß Sättigungsstrom fließt.

Ist J der Elektronenstrom, ε die spezifische Ladung, m die Masse des Elektrons, T die Temperatur, R die Gaskonstante, so gilt:

$$J = n\varepsilon \cdot \sqrt{\frac{RT}{2m}}\, e^{-\gamma/RT}, \tag{7}$$

n bedeutet die Zahl der freien Elektronen im Metall bei der Temperatur T, γ die Austrittsarbeit, welche das Elektron leisten muß, beim

Überschreiten der Grenze Metall—Vakuum. Die Logarithmierung von (7) ergibt:

$$\log J = \log A + {}^1/_2 \log T - B/T \log e. \qquad (7a)$$

Wird substituiert:

$$u = 1/T,\ v = \log J - {}^1/_2 \log T,\ a = \log A,$$
$$b = B \log e,$$

so erhält man die Gleichung einer Geraden:

$$v = a - bu. \qquad (8)$$

Trägt man nun die so erhaltenen Punkte in ein System, dessen Ordinate eine logarithmische Teilung besitzt, dessen Abszisse aber äquidistant geteilt ist, so erhält man eine Gerade, deren Neigung bestimmt ist durch b, d. h. den Exponentialausdruck. Da in diesem γ — die Austrittsarbeit — die einzige nicht universelle Konstante ist, so ist jede Richtungsänderung der Geraden auf eine Änderung der Abtrennungsarbeit zurückzuführen, während eine Parallelverschiebung einer Änderung von n, der Zahl der freien Elektronen zuzuschreiben ist.

c) Das Ergebnis der Messungen bei α) Elektrolytkupfer.

Wie schon erwähnt, kam bei der Wahl der zu untersuchenden Metalle der Gesichtspunkt in Betracht, daß nur Stoffe untersucht werden können,

1. welche im Glühzustande schmelzen;
2. deren Schmelzpunkt so hoch liegt, daß auch noch während eines genügenden Temperaturintervalles die Glühemission in der festen Phase bestimmt werden kann;
3. welche keine erhebliche Verdampfung im Vakuum zeigen.

Wegen des zweiten und dritten Punktes schied die Untersuchung des Silbers aus, dessen Wahl als bestleitendstes Metall und wegen seiner großen Reinheit am nächsten lag. Es wurde deshalb zunächst das Verhalten des Kupfers untersucht, dessen Schmelzpunktslage gerade der 2. Forderung noch genügt. Verwendet wurde reinstes Elektrolytkupfer, das vor der eigentlichen Evakuierung im Rezipienten in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht wurde, um etwa vorhandene Oxydreste zu beseitigen. —

Die Entgasung erforderte ohne Unterbrechung 3 Tage und Nächte, so daß gegen Ende des 4. Tages mit der Messung begonnen werden konnte. Nach Beendigung der Messung zeigte das Metall ein hochglänzendes Aussehen, die mikroskopische Untersuchung einiger Schnitte ließ keine Seigerungen oder eine Spur von fremden Stoffen erkennen. Vor allem konnte nicht die geringste Reaktion mit dem Tiegelmaterial wahrgenommen werden. —

Das nach den im letzten Kapitel beschriebenen Methoden erhaltene Versuchsresultat zeigt Fig. 7.

Es zeigt den Verlauf dreier unter verschiedenen Verhältnissen aufgenommenen Messungen. Kurve 1 (×) ist als Erhitzungskurve zwischen 1060° und 1120° aufgenommen, während Kurve 3 (⛒) denselben Vorgang zwischen 1070° und 1160° nach statischen Messungen darstellt. Kurve 2 (○) gibt den Verlauf bei der Abkühlung.

Alle drei Messungen zeigen einen in Anbetracht der Beobachtungsschwierigkeit denkbar genauen geradlinigen Verlauf.

Der Knick der Kurve liegt bei 1083°, nach Krais[1]) liegt der Schmelzpunkt für Elektrolytkupfer bei 1084°, während Tsutsumi[2]) 1082° annimmt.

Das Ergebnis der Kupferbestimmung kann also dahin zusammengestellt werden, daß im Augenblick des Schmelzens eine beträchtliche Vergrößerung der Konstanten γ im Richardsonschen Gesetz eintritt, was nach den Anschauungen der gaskinetischen Theorie einer Steigerung der „Verdampfungswärme" bzw. Austrittsarbeit gleich käme.

Wie später noch weiter ausgeführt werden soll, ist es auffällig, daß die Elektronenemission bei einer so erheblichen Steigerung der „Austrittsarbeit" nicht sprunghaft abnimmt. Wenn das Richardsonsche Gesetz für diesen Fall gilt, so ist man zu der Annahme gezwungen, daß die Konstante N im Augenblick des Schmelzens um genau den Betrag zunimmt, als die Verringerung der Emission durch die Vergrößerung der Konstanten γ ausmacht.

Zum Vergleich der leitungs- und glühelektrischen Verhältnisse seien die entsprechenden Änderungen im Schmelzpunkt des Kupfers gegenübergestellt:

$$\frac{\text{Widerstand (flüssig)}}{\text{Widerstand (fest)}} = 2{,}04, \qquad ^{3})$$

$$\frac{\text{Austrittsarbeit (flüssig)}}{\text{Austrittsarbeit (fest)}} = 4{,}5.$$

Zur Errechnung der thermodynamischen Temperatur für die rote Wasserstofflinie wurde das Reflexionsvermögen des Elektrolytkupfers mit

0,864

angenommen.

1) Krais, Die Werkstoffe. II. Seite 431. Leipzig 1921.
2) Tsutsumi, Science Rep. Tôhoku Univ. 7, 93, 1918.
3) Tsutsumi l. c.

Fig. 7.

β) Elektrolyteisen.

Als zweites Metall wurde Elektrolyteisen untersucht, was sich deshalb gut zur Messung nach der angegebenen Methode eignet, weil sein Schmelzpunkt bei 1529° liegt, also noch gut zu erreichen ist und in dem Bereiche einer beträchtlichen Glühemission liegt. Außerdem ist die Untersuchung deshalb von besonderem Interesse, weil reinstes Eisen bei etwa 1400° einen allotropen Umwandlungspunkt besitzt, welcher als einzige bekannte Umwandlung bei Weißglut genauer untersucht worden ist. Bevor die Beobachtungsresultate beschrieben werden, soll kurz auf die ziemlich komplizierte Metallographie des reinsten Eisens eingegangen werden.

Erhitzt man reines Eisen von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt und bestimmt man den Temperaturanstieg als Funktion der Zeit, so zeigen sich an mehreren Stellen Haltepunkte, welche molekulare Umwandlungen bei bestimmten Temperaturen schließen lassen. Die Umwandlungspunkte liegen bei Temperaturanstieg folgendermaßen:

Es besteht α-Eisen bis 765°, zwischen 774° und 917° liegt die Existenz von β-Eisen, bis 1401° die von γ-Eisen, oberhalb dieser Temperatur bis zum Schmelzpunkt besteht soge-



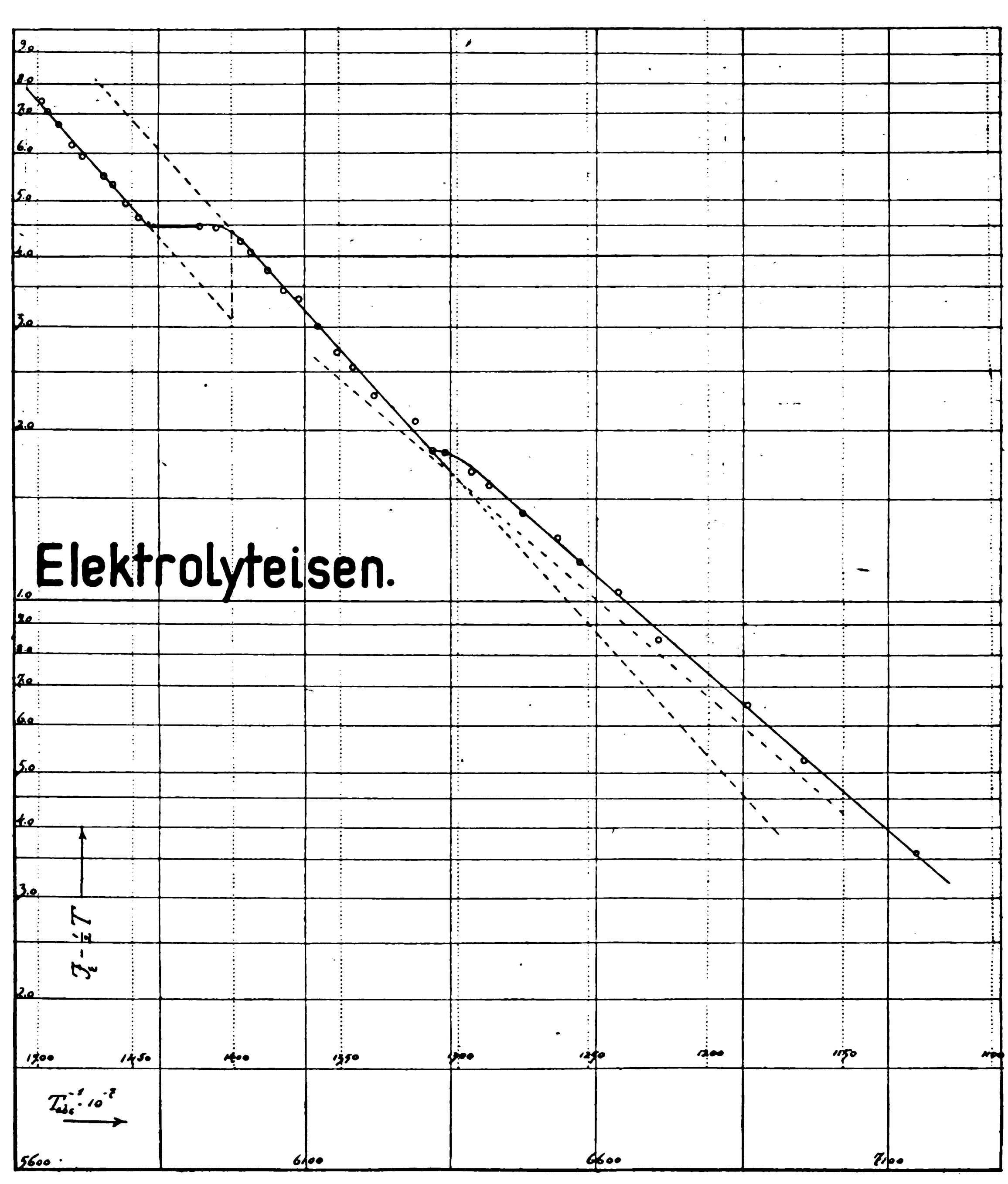


Fig. 8.

nanntes δ-Eisen. Die Existenz des letzten Umwandlungspunktes ist angezweifelt worden, weil der Wärmeeffekt sehr klein ist, er wurde von Osmond[1]) auf Kristallisation des Eisenoxydes zurückgeführt, von Gontermann[2]) bei Abwesenheit von Sauerstoff an Eisen bestimmt.

Gerade dieser Umwandlungspunkt ist für diese Untersuchung von großer Wichtigkeit, weil er in einem Temperaturbereich liegt, wo einerseits eine optische Temperaturmessung verhältnismäßig genau zu bewerkstelligen ist, andererseits eine so beträchtliche Glühemission stattfindet, daß unter Umständen eintretende Störungseffekte nicht mehr in der Größenordnung der zu messenden Ströme liegen.

1) Osmond, Journ. of the Iron and Steel Inst. 1890. I. p. 102.

2) Gontermann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 59, 373, 1908.

Die Kristallisationsformen der einzelnen Eisenarten sind:

α-Eisen	kubisch
β-Eisen	kubisch[1])[2])
γ-Eisen	regulär-oktaedrisch
δ-Eisen	unbekannt.

Fig. 8 zeigt die in dem Temperaturintervall zwischen 1130° und 1500° aufgenommene Charakteristik, welche den Schmelzpunkt nicht mehr mit einbegreift.

Es zeigt sich zwischen 1400° und 1450° ein Stillstand in der Elektronenemission, der nicht auf eine Wärmetönung zurückzuführen sein kann, da diese in dem erwähnten Punkt außerordentlich klein ist, wie das von Gontermann aufgenommene Diagramm zeigt, die Unstetigkeit in der Richardsonschen Geraden ist. Sie zeigt, daß es sich nur um eine Änderung der Konstanten N handelt, da die Gerade im δ-Bereich mit derjenigen im γ-Bereich vollkommen parallel verläuft. Im Sinne der Richardsonschen Auffassung bedeutet das Resultat also, daß **bei der Modifikationsänderung die Zahl der freien bzw. Leitungs-Elektronen sich ändert — in diesem Falle kleiner wird, während die Konstante γ dieselbe bleibt.** Es soll schon an dieser Stelle erwähnt werden, daß das Resultat im besten Einklang mit den elektrothermen und Leitfähigkeits-Verhältnissen unter denselben Umständen steht.

Außerdem ist bei etwa 1310° (Fig. 8) eine Richtungsänderung der Geraden zu bemerken, die allerdings nur sehr klein ist. Die Konstante γ wird sprunghaft größer, gleichzeitig findet eine geringe Parallelverschiebung statt. Metallographisch ist bei dieser Temperatur keine Unstetigkeit bekannt, wohl aber hat Curie[3]) 1895 bei Eisen mit 0,4 proz. Kohlenstoff bei 1280° eine erhebliche magnetische Diskontinuität beobachtet, welche seither keine Beachtung mehr gefunden hat. In Fig. 9 sind die magnetischen Charakteristiken in diesem Intervall wiedergegeben (Abhängigkeit der magnetischen Induktion von der Temperatur). Der Umstand, daß bei dieser Untersuchung der fragliche Punkt 30° höher liegt als bei Curie, kann zwanglos mit den sehr leicht unterlaufenden Fehlern in der Temperaturbestimmung und vor allem damit erklärt werden, daß bei Curie

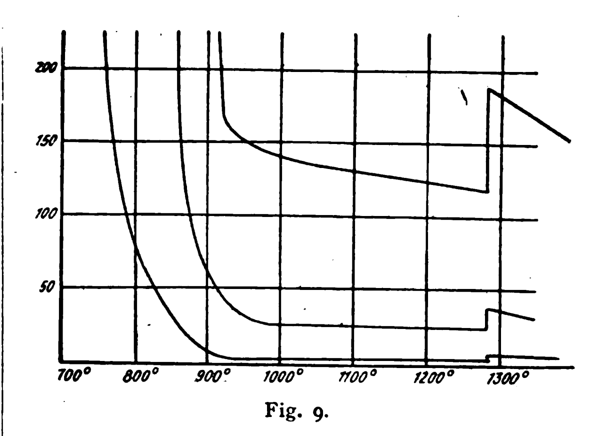


Fig. 9.

der Kohlenstoffgehalt beträchtlich größer war als hier. Der große Einfluß dieser Beimengung auf das magnetische Verhalten des Eisens ist bekannt. Es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, daß diese beiden Punkte identisch sind, und damit dürfte auch die von Gontermann ausgesprochene Vermutung, daß der Curiesche Punkt identisch sei mit der von Weiß und Foex[1]) gefundenen Wärmetönung bei 1395°, widerlegt sein. Der von den letztgenannten Autoren bestimmte Punkt ist wahrscheinlich die γ—δ-Umwandlung, während der Curiesche Punkt für sich besteht, da es nicht notwendig ist, anzunehmen, daß eine magnetische Diskontinuität von einer Wärmetönung begleitet ist. —

Es sei hier erwähnt, daß die Eisenmessung nicht im Kohlerohrofen gemacht wurde, weil vermieden werden sollte, daß Kohleteilchen mit dem Schmelzgut in Berührung kommen könnten. Daher wurde der Wolframdraht in einer Spirale um das Magnesiarohr gelegt, es entstand also innerhalb des Tiegels ein magnetisches Feld, dessen Größe bei den hohen Stromstärken nicht zu vernachlässigen ist. Es ist daher wohl denkbar, daß erst durch den Umstand, daß das Eisen der Kathode magnetisiert wurde, die Diskontinuität der Permeabilität glühelektrisch zum Ausdruck kommt. —

Der Umstand, daß der Wolframdraht direkt an das Magnesiarohr angelegt war, verkürzte die Lebensdauer des Ofens stark, da bei diesen hohen Temperaturen das Wolfram mit dem Tiegelmaterial reagierte. Daher war der Draht in der 64. Stunde durchgebrannt, ehe eine zuverlässige Emissionsmessung im Schmelzpunkt erreicht werden konnte wegen nicht ganz vollkommener Entgasung. Die erhaltenen Resultate sind daher nicht im Diagramm aufgeführt, sie lassen aber erkennen, daß qualitativ derselbe Verlauf gilt wie für Kupfer, also so,

1) Wever, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung **3**, 45, 1921.

2) G. Benedicks, Iron and Steel 1912.

3) Curie, Ann. de chimie et physique (7), **5**, 378, 1895: „... Vers. 1280°, le coefficient d'aimanation augmente brusquement de la moitié de sa valeur, puis de nouveau, de 1280° à 1365°, il se remet à diminuer quand la température augmente. . . ."

1) Weiss u. Foëx, Arch. de Sciences phys. et nat. (4), **31**, 99, 1911.



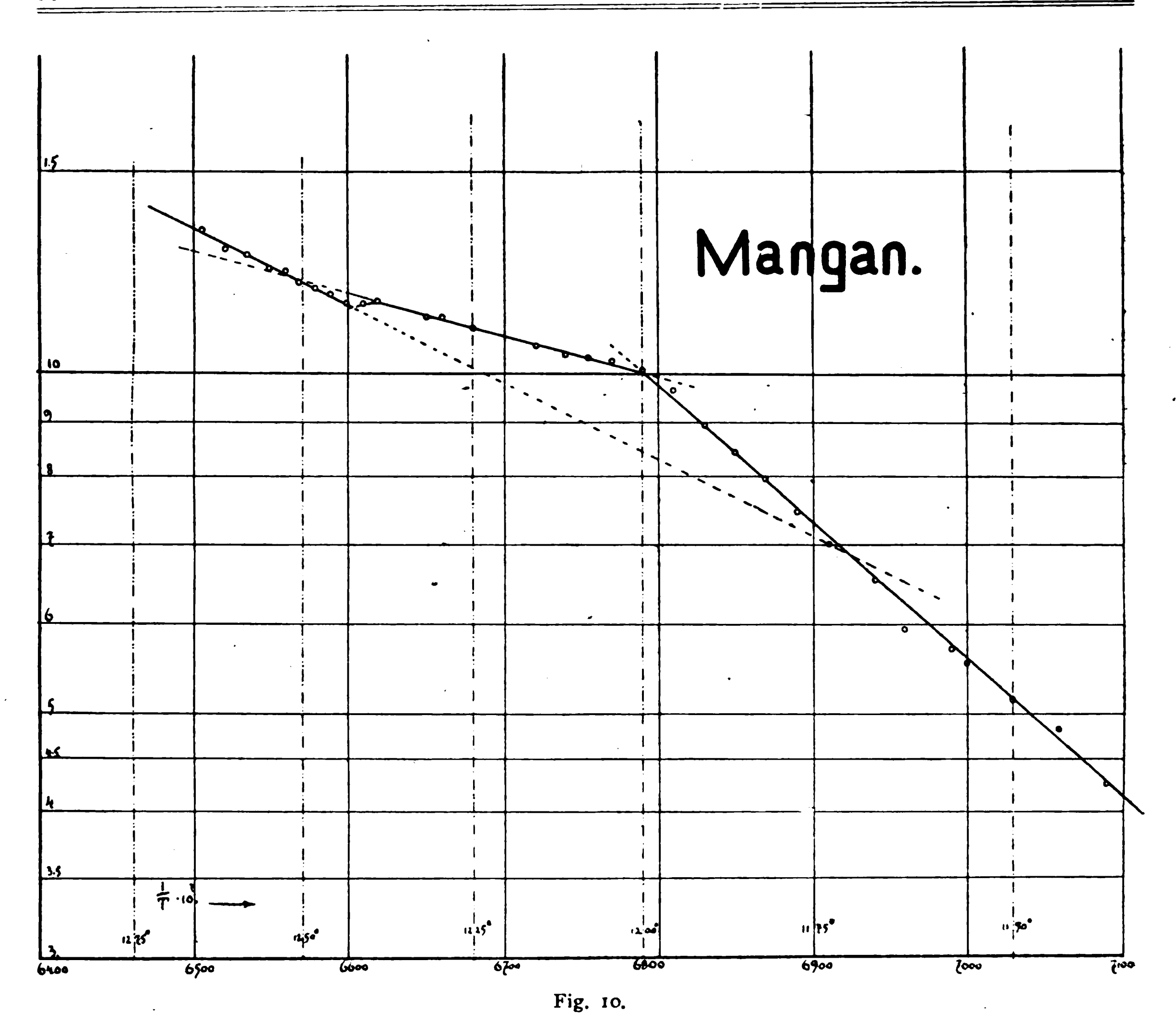


Fig. 10.

daß die Richardsonsche Gerade einen Knick aufweist, der durch die Vergrößerung von γ zu erklären ist. Der Knick der Geraden in Fig. 9 im Curieschen Punkt bedeutet eine Änderung der Exponentialkonstanten des Richardsonschen Gesetzes um den Wert

1,31 ....

so daß also die Austrittsarbeit nach der Umwandlung um diesen Wert kleiner ist. Es sei darauf hingewiesen, daß in diesem Punkt (im Gegensatz zu der Beobachtung beim Schmelzpunkt) eine Parallelverschiebung der Geraden angedeutet ist, welche darauf hinweist, daß nicht in allen Fällen die Konstante N eine Änderung der Konstanten γ kompensiert. Es scheint dies also ein Vorgang zu sein, der nur im Schmelzpunkt eintritt, obgleich hierüber naturgemäß nur eine Vermutung ausgesprochen werden kann, da — wie erwähnt — die Zahl der bei hohen Temperaturen liegenden Umwandlungspunkte sehr gering ist und anderweitige Beobachtungen noch nicht vorliegen. — — —

Zur Errechnung der thermodynamischen Temperatur für $\lambda = 0{,}65 \cdot 10^{-4}$ cm wurde das Reflexionsvermögen für Eisen mit 0,564 in Rechnung gesetzt.

γ) Mangan.

Als drittes Versuchsmetall wurde Mangan gewählt, einerseits wegen der günstigen Lage des Schmelzpunktes bei ungefähr 1245°, andererseits wegen seiner noch wenig untersuchten magnetischen Eigenschaften. Das Material war aluminothermischen Ursprungs.

Bei den Messungen stellte sich aber heraus, daß das Material im Vakuum kurz oberhalb des Schmelzpunktes eine sehr beträchtliche Verdampfung zeigt, so daß die Temperatur oberhalb nur in einem kleinen Bereich gesteigert werden darf. Aber dieses kleine Temperaturintervall genügte, um festzustellen, daß der

Emissionsverlauf derselben Gesetzmäßigkeit unterliegt, wie sie bei den früher angegebenen Emissionskurven gefunden wurde. Fig. 10 zeigt in der früher angegebenen Art die hiernach bestimmte Richardsonsche Gerade.

Der Unterschied zwischen diesen Kurven gegenüber den vorangegangenen besteht darin, daß 2 Knicke auftreten, von denen der erste etwa 40° unterhalb des Schmelzpunktes liegt. Im Schmelzpunkte erfolgt der zweite Knick, der gegenüber dem ersten Kurventeil eine Vergrößerung von γ, gegenüber dem zweiten eine Verkleinerung zeigt. Die Deutung dieser Erscheinung ist auf zwei Arten möglich: entweder handelt es sich um einen noch nicht bekannten Umwandlungspunkt bei 1200° in der Art des Curieschen Punktes beim reinen Eisen, oder es tritt vor dem Schmelzen eine Parallelverschiebung, d. h. eine allmähliche Änderung von N ein. Die erste Auffassung ist deshalb wahrscheinlicher, weil der Knick ganz plötzlich eintritt, während eine Änderung von N im Widerspruch mit den Erscheinungen beim Schmelzvorgang anderer Metalle und den thermoelektrischen Erscheinungen steht, wie später weiter ausgeführt werden soll. Andererseits ist von einem abnormen Verhalten des Mangans in elektrischer Hinsicht nichts bekannt. —

Der Schmelzpunkt des Metalles wurde in insgesamt 7 Messungen aufgenommen, wobei ständig das Temperaturintervall geändert wurde. Die Messungen wurden schließlich deshalb unmöglich, weil der größte Teil des Tiegelinhaltes verdampft war. Der Knick bei 1200° wurde mit besonderer Sorgfalt untersucht. —

Nach den Angaben von v. Wartenberg wurde bei Errechnung der Temperatur das Reflexionsvermögen für Mangan mit 0,635 angenommen. —

Nach Fig. 10 ist der Wert des Verhältnisses der Konstanten γ vor und nach dem fraglichen Umwandlungspunkt

$$1 : 3{,}8_6 \ldots\ldots\ldots$$

der entsprechende Wert des Mangans vor und nach dem Schmelzpunkt

$$1{,}3_4 : 1 \ldots\ldots\ldots$$

und der gleiche Betrag zwischen dem Metall vor und nach der Umwandlung und nach dem Schmelzpunkt

$$1 : 1{,}8 \ldots\ldots\ldots$$

3. Kritik der bestehenden theoretischen Vorstellungen über Leitungselektrizität und Glühemission.

Im folgenden soll versucht werden, an Hand der neu gefundenen Resultate die Auffassung von dem glühelektrischen Elektronenaustritt einer Kritik zu unterziehen und sie im Einklang mit den übrigen leitungselektrischen Vorgängen zu bringen, eine Übereinstimmung, welche bisher noch nicht besteht, gilt doch für die Glühelektronen immer noch die gaskinetische Betrachtung, welche auf anderen Gebieten längst abgelehnt worden ist.

Zur Erleichterung der Übersicht der in Betracht kommenden erwähnten leitungselektrischen Erscheinungen seien die wichtigsten im folgenden noch einmal zusammengestellt:

1. Bei Modifikationsänderung (sobald diese mit einer Änderung des Kristallsystems verknüpft ist) ändert sich
beträchtlich a) die Thermokraft,
b) der Proportionalitätsfaktor der Glühemission (N);
nur gering die Leitfähigkeit.

2. Im Schmelzpunkt ändert sich
beträchtlich a) die Leitfähigkeit (1 : 2),
b) die Exponentialkonstante der Glühemission (γ);
geringfügig a) die Thermokraft (proportional der Volumenänderung);
unmerklich a) der Photoeffekt.

3. Bei Gasbeladung ändert sich
beträchtlich a) die Thermokraft[1]),
b) der Proportionalitätsfaktor der Glühemission[2]),
c) der Photoeffekt.

Die Leitfähigkeitsänderung bei der Umwandlung von Metallen ist zu wenig untersucht, um hierüber eine bestimmte Aussage machen zu können.

Die Änderungen des elektrischen Verhaltens bei Gasbeladung sind hier — obgleich vorher nicht erwähnt — eingefügt, weil gerade auf diesem Gebiet von Suhrmann Betrachtungen angestellt worden sind, welche durch die Resultate der vorliegenden Untersuchung bestätigt werden können. — —

In der vorstehenden Aufstellung fällt zunächst ein Zusammenhang auf zwischen den Änderungen der Thermokraft und der Konstanten N des Richardsonschen Gesetzes, und zwar ist diese Änderung groß bei Umwandlungen, Gasbeladung, sehr gering beim Schmelzen, sie verläuft somit gerade entgegengesetzt der Änderung der Leitfähigkeit, die im Schmelzen beträchtlich, in den anderen Fällen aber gering ist. Dafür läuft letztere aber immer parallel mit der Änderung der Exponen-

1) Holmes, Sciences N. S. 56, 201, 1922.
2) Suhrmann, Zeitschr. f. Phys. 13, 17, 1923.

tialkonstanten des Richardsonschen Gesetzes. —

Im Sinne der gaskinetischen Theorie der Leitung gedeutet heißt das: Bei Modifikationsänderung ändert sich ebenso wie bei Gasbeladung die Zahl der freien Elektronen sprunghaft, während umgekehrt beim Schmelzen sich diese Zahl nur unbedeutend ändert, dafür tritt zusammen mit einer — durch den Leitfähigkeitssprung geforderten — Veränderung der freien Weglänge eine Vergrößerung der „Austrittsarbeit" ein. Die Leitfähigkeit kann dagegen in diesem Sinne von einer Änderung der Zahl der Leitungselektronen nur sehr gering abhängig sein, weil durch Gasbeladung und Modifikationsänderung sie nur gering beeinflußt wird. —

Bis hierher lassen sich also alle Tatsachen im wesentlichen mit der kinetischen Theorie der Elektrizitätsleitung in Einklang bringen. Bei der Auswertung der aufgeführten Schmelzdiagramme wird aber die Deutung in diesem Sinne sehr unwahrscheinlich. Sie zeigen, wie erwähnt, alle einen Knick in der Richardsonschen Geraden im Schmelzpunkt, der formal mit einer Vergrößerung der Exponentialkonstanten, begrifflich mit einer Erhöhung der „Austrittsarbeit" zu erklären war. Mit einer plötzlichen Vergrößerung der Lostrennungsenergie müßte aber eine sprunghafte Verringerung der Elektronenemission verknüpft sein: die Gesamtemission müßte plötzlich sinken, um langsamer als vorher anzusteigen. —

Dies ist aber — wie die Diagramme zeigen — nicht der Fall: die Richardsonsche Gerade weist einen Knick, aber keinen Sprung auf. Die Erklärung hierfür im Sinne der obigen Theorie ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, denn es wäre nur die Annahme möglich, daß N beim Schmelzen um genau den Betrag wächst, um welchen γ kleiner geworden ist. D. h. im Schmelzpunkt müßte die Zahl der Leitungselektronen sprunghaft größer werden, was wieder mit dem Verhalten der Leitfähigkeit und der Thermokraft im Widerspruch steht. —

Es sei hier bemerkt, daß gerade nach einem vorübergehenden Sinken der Elektronenemission während des Schmelzens immer wieder bei den untersuchten Metallen gesucht wurde. Bei insgesamt 31 Diagrammen wurde nur einmal bei Mangan ein solcher Effekt gefunden. Aber auch hier war der Rückgang so gering, daß er nicht annähernd in die Größenordnung der Änderung der Exponentialkonstanten fiel. Trotz aller Bemühungen war dieser Vorgang nicht zu reproduzieren, so daß er auf spontane Gasabgabe während des Schmelzens zurückgeführt wurde. Bis auf diese Annahme wurde beim Schmelzen niemals ein Rückgang in der Emission gefunden, weder bei statischen, noch bei dynamischen Messungen. Um sicher zu gehen, daß durch die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges das Galvanometer infolge seiner Trägheit einen Rückgang nicht anzeigte, wurden die Intervalle soweit verkleinert — der Schmelzpunkt also „eingegabelt" —, daß durch die Trägheit des Instruments keine mögliche Schwankung mehr verdeckt werden konnte, doch konnte ein Sinken des Stromes nicht bemerkt werden. —

Zur Erklärung dieser Diskrepanz hat man nur die Möglichkeit anzunehmen, daß das Richardsonsche Gesetz formal den Verlauf der Elektronenemission richtig wiedergibt, daß aber der Mechanismus des Austritts ein anderer ist, als wie ihn die gaskinetische Theorie beschreibt.

Die gaskinetische Theorie, welche die Leitungselektronen nicht mit der atomaren bzw. molekularen Struktur des Leiters in Verbindung bringt, versagt naturgemäß auch gegenüber allen denjenigen Erscheinungen, welche bei Änderungen des kristallinen Habitus auftreten. Ebenso läßt die phoretische Anschauung keine Auswertung in diesem Sinne zu. So kommt unter den sonst noch bestehenden Auffassungen insbesondere die Boreliussche in Betracht, welche die Leitungselektronen eng mit dem Raumgitter verbindet. Da — wie beschrieben — die thermoelektrischen Kräfte in erster Linie von der Dichte der Leitungselektronen abhängen, so gibt diese Theorie eine Erklärung für die große Änderung der Thermokräfte bei Modifikationsänderungen, sobald diese mit einer Umwandlung des Raumgitters verknüpft sind. Da mit einer Zerstörung des Raumgitters beim Schmelzen die Elektronendichte nicht abzunehmen braucht, so ist ebenso erklärt, daß die Thermospannung beim Schmelzen sich nur soweit ändert, als das Metall an Volumen zunimmt. Parallel mit den Änderungen der Thermokräfte müßte also auch die Konstante N des Emissionsgesetzes verlaufen, d. h. sich bei Modifikationsänderungen erheblich sprunghaft ändern, was in dieser Untersuchung bewiesen wurde. In gleicher Weise muß der Photoeffekt bei diesen Umwandlungen beeinflußt werden, ist er doch in derselben Weise wie thermoelektrische Kraft von der Zahl der in der Volumeneinheit des Metalles befindlichen Elektronen abhängig.

Es müßte also auch bei einer Modifikationsänderung eine Änderung des Photoeffektes gefunden werden im Gegensatz zum Schmelz-

punkt. Leider liegen hierüber noch keine Untersuchungen vor.

Die Tatsache, daß die Änderungen der Leitfähigkeit in allen Fällen gering ist, wenn die Änderungen der Konstante N des Emissionsgesetzes und die thermoelektrischen Vorgänge groß sind und umgekehrt ist dadurch zu erklären, daß die Leitfähigkeit weniger von der Zahl der Leitungselektronen als von den Bewegungsmöglichkeiten abhängt (Schmelzpunkt).

In welcher Weise nun die Leitungselektronen an das Raumgitter des festen Metalls gebunden sind, darüber kann natürlich noch keine Aussage gemacht werden. Es sei aber auf einen Umstand hingewiesen, welcher einen Zusammenhang zwischen Gasbeladung und Leitungselektronen schließen läßt.

Bei der Zusammenstellung zu Beginn dieses Abschnittes fällt auf, daß die Änderungen der elektrischen Verhältnisse in Metallen bei Modifikationsänderungen ganz ähnlich verlaufen wie bei Gasbeladung. Insbesondere fällt dieser Zusammenhang auf bei der in beiden Fällen eintretenden Parallelverschiebung der Emissionsgeraden.

Den Fall der Gasbeladung hat Suhrmann (l. c.) untersucht und auch dort schon auf eine solche Möglichkeit hingewiesen. In welcher Weise ist es nun möglich, diesen Zusammenhang zu erklären?

In einer früheren Arbeit hat der Verfasser[1]) nachgewiesen, daß der Gasgehalt eines Metalles (Wolfram) von sehr wesentlichem Einfluß auf die Kristallisation und die Zerstäubung ist, daß das Gas also nicht nur an der Oberfläche des Metalles sich aufhält, sondern sich je nach der Natur des Vorganges im Metall oder in der Zwischensubstanz aufhält. Das kann man sich aber nur so vorstellen, daß die Gasmoleküle sich in das Gitter einordnen und auf diese Weise die Zahl der „freien" Elektronen vermehren. Damit stehen die Resultate von Suhrmann im Einklang, die bei der glühelektrischen Emission eine fortschreitende Parallelverschiebung der Richardsonschen Geraden ergeben in dem Sinne, daß die Konstante N — die Zahl der Leitungselektronen — bei fortschreitender Entgasung immer kleiner wird. Dasselbe scheint bei den photoelektrischen Vorgängen der Fall zu sein. —

Schließlich sei noch auf den nach dem Vorangegangenen allerdings zu erwartenden Zusammenhang zwischen Thermokraft und Gasbeladung hingewiesen, wonach, wie Holmes kürzlich festgestellt hat, die Thermokraft des Palladiums bei Wasserstoffbeladung wesentlich gesteigert werden kann. Auch hier zeigt sich der Einfluß des Gasgehaltes auf die Zahl der freien Elektronen.

1) Goetz, diese Zeitschr. 23, 136, 1922.

Somit dürfte also erwiesen sein, daß einerseits Gasbeladung im selben Sinne wirkt wie eine Vergrößerung der Elektronendichte, andererseits ist der Zusammenhang zwischen der Zahl der Leitungselektronen offenbar. Es fehlt also zur Erhärtung der geschilderten Auffassung noch der Nachweis eines Zusammenhanges zwischen der Gasbeladung und der Modifikation des Metalles. Dieser konnte ebenfalls bei der Untersuchung des γ/δ Punktes des Elektrolyteisens festgestellt werden.

Die Gasbeladung änderte sich nach Überschreiten des Umwandlungspunktes sprunghaft, so daß das γ-Eisen einen bedeutend höheren Gasgehalt hatte als das δ-Eisen. Festgestellt wurde die Erscheinung an der sprunghaften Änderung der Entgasungsgeschwindigkeit nach dem Überschreiten der Umwandlungstemperatur, trotzdem die Pumpgeschwindigkeit sich nicht verändert hatte.

Eine plausible Erklärung ist in der Annahme zu finden, daß das γ-Gitter infolge seiner Struktur leichter Gasmoleküle aufnimmt als das δ-Gitter, worin wieder ein Zusammenhang zu finden ist mit der sprunghaften Verringerung der Leitungselektronen[1]).

Zusammenfassung.

1. Es werden die bekannten Änderungen des elektrischen Verhaltens der Metalle in bezug auf die Leitfähigkeit, Thermo- und Photoelektrizität im Schmelzpunkt und bei Modifikationsänderungen zusammenfassend mit Einschluß der theoretischen Deutungen beschrieben und auf die Aufschlüsse hingewiesen, welche eine glühelektrische Untersuchung unter diesen Bedingungen geben kann.

2. Es wird die Konstruktion eines Hochvakuumofens angegeben, der gestattet, die Glühemission der Metalle bei Modifikationsänderungen und im Schmelzpunkt zu messen.

3. Es wird eine Meßmethode angegeben, welche die Konstruktion der Richardsonschen Geraden aus den Charakteristiken ermöglicht.

4. Bei Kupfer, Eisen und Mangan zeigt sich übereinstimmend im Schmelzpunkt eine erhebliche Vergrößerung der Exponentialkonstanten des Richardsonschen Gesetzes, ohne daß eine Diskontinuität in der Emission auftritt.

1) Die Verschiebung der Geraden in Fig. 10 kann unmöglich durch solche Gasreste vorgetäuscht sein, da die Vorbehandlung des Schmelzgutes diesen Fehler ausschloß. —

5. Beim Übergang des Eisens von dem γ- in das δ-Stadium zeigt sich eine Änderung der Konstanten N des Richardsonschen Gesetzes, während die Exponentialkonstante keine merkliche Änderung erfährt.

6. Bei der Eisenmessung wird die Lage des von Curie gefundenen magnetischen Umwandlungspunktes mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt, im magnetischen Felde des Ofens zeigt die Glühemission eine geringe Verkleinerung der Expotentialkonstanten.

7. Das γ-Eisen zeigt eine bedeutend größere Fähigkeit, Gase aufzunehmen, als das δ-Eisen, ein Vorgang, der mit dem Gehalt des Raumgitters an Leitungselektronen in Verbindung gebracht wird.

8. Bei Mangan ist die Existenz eines Umwandlungspunktes magnetischer Art bei ca. 1200° wahrscheinlich.

9. Aus den Versuchsresultaten wird im Einklang mit den Suhrmannschen Untersuchungen die Annahme vertreten, daß die Leitungselektronen dem Raumgitter des Metalles in irgendeiner Form zugeordnet sind.

10. Die Messungen im Schmelzpunkt lassen sich mit der der kinetischen Elektronentheorie entsprechenden Richardsonschen Auffassung nicht erklären.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. M. Reich, bin ich für seine Unterstützung und die weitgehendste Überlassung der reichen Institutsmittel zum größten Dank verpflichtet.

(Eingegangen 30. Juli 1923.)

BESPRECHUNGEN.

W. Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie. Band VII der naturwissenschaftlichen Reihe wissenschaftlicher Forschungsberichte. 8°. IV und 195 Seiten. Mit zahlreichen Figuren im Text. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1923. Gz. M. 4.—.

Gerlach hat sich der äußerst dankenswerten Aufgabe unterzogen, eine Darstellung des gegenwärtigen Standes der allgemeinen Atomistik zu geben. Er hat damit einem dringenden Bedürfnis abgeholfen. In erster Linie ist das Buch für den Naturwissenschaftler, den Chemiker, den Mineralogen, den technischen Physiker, den Ingenieur, den naturwissenschaftlichen Studenten und für den Philosophen berechnet, erst in zweiter Linie für den Fachphysiker, dem meist Monographien zur Verfügung stehen.

Die Schwierigkeit der Aufgabe ist eine doppelte. Einerseits liegt sie in der Auswahl der auf den verschiedensten Gebieten gewonnenen Forschungsergebnisse, die zu einem kunstvollen Geflecht verwoben, unsere heutige Kenntnis vom Wesen der Materie, Elektrizität und Energie ausmachen; andererseits liegt sie in der Darstellungsweise, die, voraussetzungslos, dem Leser das Verständnis der oft recht schwierigen Einzelgebiete vermitteln will. Mit Recht griff Gerlach daher zur äußeren Form zusammenhängender Vorträge, deren jeder einzelne die Kenntnis der anderen nicht voraussetzt. Um dem Leser das rechte Fundament für die Einzelfragen zu geben, ist Gerlach den einzig möglichen und klaren Weg gegangen: Im I. Kap. behandelt er, die wichtigsten Tatsachen vorausnehmend und zusammenfassend, die allgemeine Atomistik. Im periodischen System erhielt die erste Entwicklung der Atomistik ihren glänzenden Abschluß. Über die Arbeiten von Prout, Lenard, Rutherford, Fajans und Soddy gelangen wir zum Bohrschen Atommodell, das den augenblicklichen, die zweite Periode krönenden Abschluß bildet. Hieran schließen sich die Einzeldarstellungen.

Die „Isotopie" (Kap. II) bringt die Arbeiten Thomsons und die Fortschritte, die Aston mit seinem Massenspektrographen erzielte, den optisch spektroskopischen Nachweis der Isotope sowie die Methoden zu ihrer künstlichen Trennung. Kap. III behandelt nach einem Hinweis auf die experimentellen Schwierigkeiten die Herstellung der Atomstrahlen und die damit ausgeführte Messung der Molekulargeschwindigkeit (Stern), der mittleren freien Weglänge der Moleküle (Born und Bormann) und den Nachweis des magnetischen Moments einzelner Silberatome (Gerlach und Stern). Kap. IV führt über Erläuterungen des Begriffs „molekulare Dipole" zu den vier bisherigen Forschungsmethoden zum Nachweis derselben: Die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von Temperatur, vom elektrischen Felde, von der Wellenlänge (elektr. Dispersion) und das Drehmoment einer dielektrischen Flüsssigkeit im elektrischen Drehfelde. Kap. V macht den Leser mit den Arbeiten Rutherfords über künstliche Aufspaltung der Atomkerne durch α-Strahlen bekannt. Kap. VI befaßt sich zunächst mit den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der spezifischen Ladung $\frac{\varepsilon}{\mu}$ des Elektrons, die alle zu demselben Ergebnis führten. Anschließend wird der Kampf um die Existenz des Elementarquantums zwischen Millikan und Ehrenhaft, die Entkräftung der Ehrenhaftschen Annahme eines Subelektrons, sowie die Präzisionsbestimmung von ε behandelt. Kap. VII bringt die Ultraleitfähigkeit der Metalle nahe dem absoluten Nullpunkt und verwandte Erscheinungen, Kap. VIII behandelt den durch Westphal und Gerlach erbrachten Beweis, daß die durch Ehrenhaft entdeckte und mit „Photophorese" bezeichnete Eigenschaft kleinster Teilchen, sich nicht nur von der Lichtquelle weg, sondern auch auf diese zu zu bewegen, als reiner Radiometereffekt zu deuten ist. Die nächsten Kapitel handeln vom Atom und von den Strahlungsvorgängen: Kap. IX macht den Leser mit der quantenmäßigen Anregung der Linienspektra, der energetischen Umsetzung bei Absorption kinetischer Energie stoßender

Elektronen und strahlender Energie, mit dem angeregten, dem metastabilen Zustande, der Ionisation, der Emission der Serienspektra usf. bekannt. Kap. X führt den Leser über die Lauesche Entdeckung der Röntgenspektroskopie zu den wichtigsten Gesetzen der Röntgenspektra: zu Moseleys Gesetz der Linienspektra, zur Blake-Duaneschen Beziehung zwischen dem kurzwelligen Ende des kontinuierlichen Röntgenspektrums und dem Wirkungsquantum, zum Absorptionsspektrum und dem Anregungsgesetz der Röntgenserien sowie zu Kossels grundlegender Deutung desselben. Kap. XI bringt die Beziehungen des kontinuierlichen Röntgenspektrums zur Spannung, zum Element der Antikathode und seine Verwandtschaft mit dem Wärmespektrum. Kap. XII behandelt die spektrale Emission und das periodische System: Bogen- und Funkenspektra und den spektroskopischen Verschiebungssatz, Kap. XIII die modellmäßige Darstellung des Emissions- und Absorptionsvorganges im Atom auf Grund der Bohrschen Theorie. Kap. XIV befaßt sich mit der Erweiterung unserer Kenntnis des elektromagnetischen Spektrums: Rubens und seine Schule erschloß das Ultrarot, das äußerste Ultraviolett erforschten J. Franck durch Messung der Anregungsenergien nach der Elektronenstoßmethode, Millikan und Lyman mit Hilfe der Gitter-Spektroskopie. Die Untersuchungen weichster Röntgenstrahlen auf lichtelektrischem Wege schließen die Lücke zwischen Röntgenstrahlen und optischen Spektren. Den Schluß bildet die Frage der hypothetischen J-Serie. Im XV. Kap. wird der lichtelektrische Effekt und der selektive Photoeffekt, Einsteins Gesetz zwischen erregender Frequenz und Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen, ihre Zahl und die Quantenbedingung, der Einfluß der Gasbeladung, der unwahrscheinliche Einfluß des Magnetfeldes und der nicht vorhandene Einfluß der Temperatur besprochen, und Kap. XVI bringt die praktische Anwendung des lichtelektrischen Effekts: Sternphotometrie und Photometrie photographischer Platten. Kap. XVII führt uns in die Beziehungen ultraroter Eigenfrequenzen chemischer Radikale zum Kristallbau ein. Zunächst die experimentellen Methoden: polierbare Kristallplatten, gewonnen durch Kompression von Pulver, oder Mosaik künstlich zusammengesetzter, wohlorientierter Einzelkriställchen; Beobachtung der Reflexion oder Absorption. Dann die Ergebnisse in natürlichem und polarisiertem Licht. Auch der Rolle des Kristallwassers wird Beachtung geschenkt. In Kap. XVIII werden Apparaturen zur Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen und ihre Ergebnisse an Mischkristallen und Legierungen, ferromagnetischen Legierungen, flüssigen Kristallen und Flüssigkeiten besprochen: die Methoden und Ergebnisse an normalen Kristallen werden mit Recht als bekannt übergangen. Kap. XIX beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen der Photochemie: im Vordergrunde steht das Einsteinsche Gesetz, nach dem für jedes absorbierte Quantum $h\nu$ auch ein photochemischer Prozeß erfolgen soll, der Beweis seiner Gültigkeit durch Arbeiten von Warburg und von Eggers und Noddack. Kap. XX bringt das Leuchten bei chemischen Reaktionen, die Arbeiten von Haber und Zisch und die von Franck und Cario. Kap. XXI behandelt die Francksche Theorie der Lichtemission, wenn ein Elektron an ein elektronegatives Atom angelagert wird, und deren Stütze durch die beobachteten Bandkanten bei Spektralaufnahmen von Chlor, Brom und Jod; Kap. XXII beschreibt die interessanten Versuche Buch-Andersens, dem es gelang, durch Elektronenstoß die Reaktion eines Gasgemisches aus Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak herbeizuführen, Kap. XXIII einen Fall „Photochemischer Katalyse“: Cario und Franck konnten durch Zusammenbringen angeregter Quecksilbermoleküle mit Wasserstoffgas die Wasserstoffmoleküle in Atome zerlegen. Kap. XXIV erbringt den schlagendsten Beweis für die sichere Fundierung der gesamten atomistischen und quantentheoretischen Vorstellungen: die ausgezeichnete zahlenmäßige Übereinstimmung der Quantenkonstanten h einerseits aus thermischen, andererseits aus optisch-spektroskopischen und röntgenspektroskopischen Messungen. Das letzte Kapitel ist der Anwendung der modernen Atomtheorie auf die spektrale Emission der Fixsterne zur Aufklärung ihres physikalischen Zustandes gewidmet.

Die Grenzen des in diesem Buche behandelten Stoffes sind weit gezogen. Nur ein Autor von umfassenden Kenntnissen durfte sich an seine Behandlung wagen. Es ist dem Herausgeber der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“, Herrn R. E. Liesegang, zu danken, daß er die Bearbeitung dieses Bandes in die rechten Hände legte. Hans Küstner.

Th. Vahlen, Ballistik. 231 S., 53 Abbild. Berlin u. Leipzig, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co. 1922. Gz. M. 7.—, geb. M. 8.50.

Es ist sehr erfreulich, daß der Verlag trotz der Ungunst der Zeiten sich entschlossen hat, das Vahlensche Lehrbuch der gesamten theoretischen Ballistik der Öffentlichkeit zu übergeben.

Der Inhalt der 18 Kapitel ist, ganz kurz bezeichnet, der folgende: 1. Einführung, Koordinaten, Erdkrümmung. 2. Die wirkenden Kräfte. 3. Grundlegung der elementaren Methoden. 4. Ausnahme- und Grenzfälle. 5. Allgemeine Flugbahneigenschaften, Grenzbahnen, Potenzreihen. 6. Die erste Klasse von Lösungen. 7. Die zweite Klasse von Lösungen. 8. Reihen nach Potenzen von $\frac{c}{g}$. 9. Störungen der Flugbahn, besonders durch Tageseinflüsse. 10. Flugbahnschwenkungen. 11. Die Flugbahn als nichtebene Kurve. 12. Kosmische Ballistik. 13. Der Drall. 14. Übergangsballistik. 15. Innenballistik. 16. Ballistische Wahrscheinlichkeitsrechnung. 17. Endballistik. 18. Zielen und Richten.

An den Ausführungen des Verfassers ist neu und wertvoll: S. 29 die einfache graphische Konstruktion der Flugbahn in aufeinanderfolgenden Bahnelementen; S. 57 die Verbesserung der Konvergenzuntersuchung von Veithen betreffs der ballistischen Potenzreihe; S. 70 die von allgemeinen Gesichtspunkten aus bewirkte weitergehende Systematisierung der verschiedenen Lösungsmethoden zweiter Klasse, sowie eine andere Art der Fehleruntersuchung; S. 121 ein graphisches Hilfsmittel, das dazu dienen soll, um zu beliebiger Zielentfernung und Windstärke die beiden Windkorrekturen zu liefern; endlich S. 213 die Vorschläge für graphische und mechanische Hilfsmittel, die sich auf das Zielen und Richten beziehen.

Aber nicht einverstanden kann man sein mit der Vorrede. Nur aus Interesse an diesem Buch, für das recht zahlreiche Neuauflagen notwendig werden mögen, richtet der Rezensent an den Verfasser die Bitte, ihm ein ganz offenes Wort darüber zu gestatten: Ein Nichtballistiker, der diese Vorrede liest, worin der Verfasser im Ton einer fast mitleidigen Überlegenheit den gegenwärtigen Stand der Ballistik bespricht und daneben seine eigenen ballistischen Leistungen aufzählt und unterstreicht, muß notwendig vermuten, daß ein großer Teil von allem, was seit Bernoulli und Euler auf diesem Gebiete veröffentlicht worden ist, völlig stümperhaft oder gar falsch gewesen sein müsse, daß aber nun mit dem Vahlenschen Buche eine ganz neue

Ära in der Geschichte der Ballistik anbreche. Jedoch beim Durchlesen des Buchs wird der Leser in mancher Hinsicht enttäuscht sein. Denn er gewinnt den Eindruck, daß der Verfasser zwar den Splitter in seiner Brüder Augen sieht, aber nicht gewahr wird der Balken in seinem Auge. Der Rezensent hat, als er das Buch in die Hand bekam und das Vorwort las, sofort erwartungsvoll z. B. § 7, S. 15 bis 22, wo vom Luftwiderstand bei schrägem Geschoßflug die Rede ist, in der Hoffnung durchgesehen, hier endlich die Komponenten des Luftwiderstandes parallel und senkrecht zur Tangente, parallel und senkrecht zur Geschoßachse, sowie das Luftwiderstandsmoment mit ausreichender Genauigkeit für beliebige Anstellwinkel ω und beliebige Geschoßgeschwindigkeiten v berechnet zu finden. Ebenso Kapitel 11, S. 126 bis 144, wo die Geschoßpendelungen behandelt werden, in der Hoffnung, daß hier nicht mehr, wie bisher fast durchweg geschehen war, die Winkel zwischen Geschoßachse und Tangente von vornherein als sehr klein vorausgesetzt seien und daß die Seitenabweichungen eines mit Rechtsdrall verfeuerten Langgeschosses, die bei großen Rohrerhöhungen bekanntlich von Rechtsabweichungen in Linksabweichungen am Schluß der Flugbahn übergehen, durch Vahlen endlich eine einwandfreie Erklärung erhalten. Aber von beidem war nichts zu finden, vielmehr zeigte sich, daß der Verfasser über die früheren Arbeiten von Mayevski, San Roberto, v. Wuich, Muzeau, Sabudski u. a. kaum hinausgekommen ist.

Andererseits ist man erstaunt, S. 14, bei der Besprechung des Luftwiderstands als Funktion der Geschoßgeschwindigkeit v allein, die Schlußfolgerung vorzufinden, daß für sehr große Geschwindigkeiten v der Luftwiderstand W proportional der ersten Potenz von v sein müsse. Man denkt zuerst an einen Druckfehler; aber auf S. 61 findet sich die Behauptung (in der Form $w : w_0 = v : v_0$) wiederholt. Es ist also die wirkliche Meinung des Verfassers. Und doch geht aus den neueren Luftwiderstandsmessungen, sowie aus dem von H. Lorenz theoretisch gewonnenen neuesten Luftwiderstandsgesetz unzweifelhaft hervor, daß die Funktion $W(v)$ mit wachsendem v asymptotisch dem Wert $W = \text{const.}\, v^2$ zustrebt. Solche falsche Behauptungen über grundlegende ballistische Fragen müssen verwirrend auf einen Leser wirken, der sich über die wahren Verhältnisse erst unterrichten will und dem die meist allzu kategorische Form, in die der Verfasser seine Behauptungen und seine kritischen Bemerkungen einzukleiden liebt, vermuten läßt, daß hier endlich die absolute Wahrheit geboten werde.

Über sein Verfahren (S. 11), ein Gesetz wie das Luftwiderstandsgesetz aus den Dimensionen der darin vorkommenden Größen abzuleiten, sagt der Verfasser am Schlusse des Buchs in Anmerkung 1, daß diese seine Schlußweise jetzt wohl allgemein anerkannt sei. Der Rezensent möchte glauben, daß dem Verfahren, so nutzbringend es in manchen Fällen sein mag, doch nur eine recht beschränkte Anwendbarkeit zukommt.

In § 16, S. 45 ff., wo von den allgemeinen Eigenschaften der Flugbahn gesprochen wird, hätte betont werden sollen, daß Konstanz des ballistischen Koeffizienten c vorausgesetzt werde. Denn andernfalls werden gewisse Sätze von § 16 unrichtig. Der Verfasser hätte in dem Lehrbuch des Rezensenten (Auflage von 1918; anastatischer Neudruck samt Ergänzungsbogen) diese Beschränkung auf konstantes c erwähnt finden können.

Die auf S. 120 abgeleitete Regel zur Berechnung der Windkorrektur (nämlich, sie für einen konstanten Wind zu ermitteln, der in der halben Flughöhe wehend gedacht ist) dürfte Anfechtung erfahren. Noch mehr wird das, was der Verfasser auf S. 109 über den Einfluß des Regens ausführt, lebhaften Widerspruch hervorrufen — trotzdem daß der Verfasser im Vorwort als ein Beispiel für „das wirkliche Zurückbleiben der Ballistik" gerade den Umstand erwähnt, daß man „bisher den Regen nicht richtig zu berücksichtigen gewußt" habe.

S. 60 u. 61 will der Verfasser gewisse Formeln verbessern, die unter der kurzen Bezeichnung „Bernoullische Lösung" vielfach in der Ballistik Verwendung finden. Aber diese in der Ballistik gebräuchlichen Formeln werden vom Verfasser auf S. 60 (Gleichungen (21) und (22)) unrichtig wiedergegeben, indem der Verfasser in den Formeln, die er verbessern will, den Faktor $\alpha^{n-1} \cdot \cos \omega^{n-2}$ weggelassen hat, den die betreffenden Ausdrücke sonst enthalten.

Unverständlich ist, weshalb der Verfasser einige wichtige Arbeiten ganz unerwähnt und unbenutzt gelassen hat, wie z. B. in der äußeren Ballistik die schönen Entwicklungen von O. Wiener und Sängerwald nach Taylor oder in der inneren Ballistik das neuere Werk von Gossot und Liouville, das schon vor dem Erscheinen des Vahlenschen Buchs vorlag und worin die beiden Verfasser wenigstens versuchen, eine große Zahl von wichtigen innerballistischen Versuchsdaten mathematisch zusammenzufassen.

Als neu bezeichnet der Verfasser im Vorwort ausdrücklich die „zwischen innerer und äußerer Ballistik einzuschaltende Übergangsballistik" (Kapitel 14) und ebenso die „kosmische Ballistik" (Ballistik in großen Höhen; Kapitel 12). Die Übergangsballistik ist keineswegs so neu, wie der Verfasser zu glauben scheint; etwa 5 frühere Arbeiten, worin freilich die Vorgänge beim Austreten des Geschosses aus der Mündung (und unmittelbar danach) etwas anders behandelt sind, scheinen ihm unbekannt geblieben zu sein. Und was die von ihm sogenannte kosmische Ballisik anlangt; — konnte wirklich der Verfasser, der doch von dem Fernschießen nach Paris gehört hat, annehmen, daß der Firma F. Krupp ohne vorausgehende genaue Flugbahnberechnungen usw. durch den Erfinder und Konstrukteur der großartige ballistische Erfolg möglich geworden wäre?

Liest man aber das betreffende Kapitel über die kosmische Ballistik, so stößt man gleich zu Beginn S. 145 auf das folgende unrichtige Operieren mit Differentialen: Es wird von der bekannten Gleichung ausgegangen:

$$\frac{dp}{dt} \cdot \frac{dx}{dt} + g = 0,$$

wo p den Tangens des Horizontalneigungswinkels der Bahntangente im Punkt (x, z) bezeichnet, also $p = \frac{dz}{dx}$. Daraus wird weiter geschlossen:

$$d^2p \cdot dx + d^2x \cdot dp = 0;$$

somit:

$$\frac{d^2p}{dx\,dp} = -\frac{d^2x}{dx^2} = -\frac{\frac{d^2x}{dt^2}}{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2},$$

— was unrichtig ist. Zumal da sich im Vorwort der Verfasser mit seinem Buch besonders an die „Studierenden der mathematisch-physikalischen Wissenschaften wenden will, die im Feld Interesse an der Ballistik gewonnen haben", so wären solche elementaren Fehler des Differentiierens besser vermieden worden.

Rein äußerlich sind die vielen Druckfehler störend; ein Druckfehlerverzeichnis hat der Verfasser für unnötig gehalten.

Trotz alledem stellt das Buch auf dem Gebiet der Ballistik eine der bedeutungsvollsten Erscheinungen

der neueren Zeit dar. Allen, die sich für ballistische Fragen interessieren, soll das Studium des Buchs nachdrücklich empfohlen werden. C. Cranz.

F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. 14., stark vermehrte Auflage, bearb. von E. Brodhun, H. Geiger, E. Giebe, E. Grüneisen, L. Holborn, K. Scheel, O. Schönrock und E. Warburg. gr. 8⁰. XXVIII u. 802 S. m. 395 Figuren im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1923. Gz. geh. 12, geb. 14.

Die Neuauflage weist in allen Teilen eine große Zahl von Ergänzungen und Zusätzen auf, die auch rein äußerlich trotz einiger Streichungen durch den stark vermehrten Umfang in Erscheinung tritt. Davon werden im Vorwort besonders erwähnt: „So wurden die technischen Anweisungen auf die Behandlung hoher Drucke ausgedehnt und der Wägung und der Bestimmung von Gas- und Dampfdichten neue Beispiele und Verfahren angefügt. Eine Erweiterung erfuhr das Kapitel über die Längenmessung, ferner die Thermometrie in bezug auf das Gas- und Dampfdruckthermometer, sowie auf die Pyrometer, welchen die Messung der Gesamtstrahlung zugrunde liegt. Die Darstellung über die Messung der Gefrier- und Siedepunktsänderung von Lösungen wurde umgearbeitet, die pv-Messungen der Gase, sowie der Joule-Thomson-Effekt kurz behandelt. Die Messung der Schallgeschwindigkeit fand eine eingehendere Beschreibung.

Von den optischen Kapiteln blieben im wesentlichen nur die Messungen der Kristalle und des natürlichen Drehvermögens ungeändert; alle anderen sind einer durchgreifenden Umarbeitung unterzogen. Obwohl sich dabei durch eine straffere Anordnung des Stoffes, bei der Zusammengehöriges mehr als bisher vereinigt wurde, Kürzungen im einzelnen erreichen ließen, mußte doch im ganzen der alte Umfang der Optik vergrößert werden, damit alle wichtigeren Beobachtungsverfahren berücksichtigt werden konnten. Die Verteilung des Stoffes auf die einzelnen Kapitel ist im wesentlichen beibehalten, nur kam ein neues über magneto-optische Untersuchungen hinzu, das außer von der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene von dem Zeeman- und dem Stark-Effekt handelt. Besonders wurden die Kapitel über den wichtigsten optischen Apparat, das Spektrometer, und über die Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge wesentlich erweitert. Bei der Behandlung der Linsen fanden die Methoden zur Untersuchung des Korrektionszustandes, bei der Photometrie die Messung verschiedenfarbiger Lichtquellen, sowie die objektive Bestimmung der Lichtquellen Berücksichtigung.

Die Darstellung der elektrischen und magnetischen Messungen konnte an manchen Stellen gekürzt und zusammengezogen werden, wobei man durch einige Umstellungen und eine Unterteilung in kleinere Abschnitte eine bessere Übersicht zu erreichen suchte. Die Kapitel über Elektrometrie, magnetische Induktion, Wechselströme, elektrische Schwingungen, ionisierte Gase, Kathoden- und Kanalstrahlen wurden teilweise umgearbeitet und erweitert, sowie ein neuer Abschnitt über Dielektrika eingefügt, der außer dem früheren Kapitel über die Dielektrizitätskonstante die Bestimmungen der Leitfähigkeit und der Durchschlagsfestigkeit enthält.

Die kurzen Kapitel über elektrische Maschinen und Transformatoren sind weggeblieben. Da in dieser Hinsicht wohl schon vielfach ausführlichere Darstellungen zu Hilfe genommen worden sind, wird die Lücke nicht sehr empfunden werden. Die Messung der elektrischen Lampen ließ sich mit der Photometrie der übrigen Lichtquellen vereinigen.

In die 10. Tabelle über feste Körper wurden die Werte der Suszeptibilität mit aufgenommen, ebenso in die 11. über Flüssigkeiten dieselbe Größe, ferner die Kapillarkonstante, die Zähigkeit und die Dielektrizitätskonstante. Wesentlich vergrößert wurden die Tabelle 12 über Gase und die Tabellen 22 und 23 über Wellenlängen; neu hinzugekommen ist die Tabelle 28 über die Empfindlichkeit des Auges."

Eine große Zahl neuer Literaturhinweise erleichtert ferner das Studium wichtiger Originalarbeiten, so daß das Buch in seiner neuen Form den Anforderungen des Studiums wie der Forschung in jeder Weise gerecht werden wird. G. Cario.

H. Greinacher, Einführung in die Ionen- und Elektronenlehre der Gase. 8⁰. 121 S. m. 64 Abbildungen im Text. Bern, Paul Haupt. 1923. Gz. M. 4.—.

Der Verfasser bezweckt, an Hand von Versuchen eine elementare Einführung in das Gebiet der Ionen- und Elektronenlehre zu geben und damit jene grundlegenden radiologischen Kenntnisse zu vermitteln, die heute für Physiker, Elektrotechniker und Mediziner gleich wichtig sind.

Die Darstellung ist abgefaßt in Einzelvorlesungen. Der Gedankengang derselben ist klar und durchsichtig. Komplizierte Ableitung von Formeln ist vermieden. Nur Endformeln werden gegeben. Eine Ausnahme bilden besonders wichtige Formeln (wie z. B. die Richardsonsche und die Langmuirsche), deren Ableitung leicht durchführbar ist. Die Versuche sind durch schematische Figuren, der Experimentalaufbau durch Photographien desselben anschaulich gemacht.

Der Stoff wird in vier Hauptabschnitte gegliedert: 1. Gesetze der Gasionen im allgemeinen. 2. Leitfähigkeit der Flammengase. 3. Ionisierung durch hohe Temperaturen. 4. Der lichtelektrische Effekt.

Während Teil 1 und 2 ihrem Inhalte nach ähnlich J. J. Thomsons berühmtem „Elektrizitätsdurchgang in Gasen", nur viel elementarer, weniger eingehend und mehr auf das Experiment zugeschnitten sind, bieten Teil 3 und 4 eine Fülle seit dem Erscheinen jenes Buches neuen Materials. Hier seien nur erwähnt: die Hochvakuumentladung und die Raumladungscharakteristik; das Anregungspotential sowie die Grundzüge der Arbeiten Francks und seiner Schule.

Befremdlicherweise vermißt der Leser manches, was er nach dem Titel erwartet hätte. So sind die Kanalstrahlen und ihre Umladungserscheinungen gar nicht behandelt; die Ionisierung durch Röntgenstrahlen ist nur kurz abgetan: hier hätten Wilsonsche Aufnahmen nicht fehlen dürfen. Es ist das um so befremdlicher, als die lichtelektrischen Erscheinungen fester Körper, die mit Gasen doch nur indirekt zu tun haben, ausführlich behandelt wurden, z. B. durch Eingehen auf den „inneren lichtelektrischen Effekt", dessen Entdecker übrigens Gudden und Pohl (nicht Pohl allein, wie der Verf. angibt), sind.

Die photographische Aufnahme der Versuchsanordnungen ist nicht immer mit Geschick durchgeführt. Hier hätten im Hintergrunde befindliche Schalttafeln, Wandschränke mit Chemikalien usw.,

die das Bild oft sehr verwirren, durch einen Schirm verdeckt werden müssen. Aber weit mehr als die Aufnahme selbst läßt die Wiedergabe der Klischees und das Papier zu wünschen übrig.

Hans Küstner.

M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. Bd. II: Die allgemeine Relativitätstheorie und Einsteins Lehre von der Schwerkraft. 2. umgearbeitete Auflage. 8°. XIII u. 290 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1923. Gz. geh. M. 9.—, geb. M. 10.50.

Die 1. Auflage des Laueschen Buches ist in dieser Zeitschrift, Bd. 23, 269, 1922, besprochen worden. Die 2. ist in der Anlage unverändert, jedoch sind im einzelnen zahlreiche Verbesserungen vorgenommen worden. Besonders beachtenswert ist die durchsichtige Darstellung der Tensoranalysis. Hinzugekommen ist ferner ein Abschnitt über die kosmologischen Betrachtungen. Das Buch wirkt trotz der Vermeidung des spekulativen Gerankes, das sich in vielen Darstellungen so breit macht, in seiner Geschlossenheit überzeugend und ist damit ein neuer Beweis, daß die Stärke der Relativitätstheorie nicht auf vagen Ideen, sondern ihrem physikalischen und mathematischen Gehalt beruht. Es ist allen denen auf das Wärmste zu empfehlen, die durch ein intensives Studium, das allerdings erforderlich ist, zu dem Verständnis der schwierigen Materie vordringen wollen.

Nordheim.

Garten, S., Beiträge zur Vokallehre. I. Analyse der Vokale mit dem Quinckeschen Interferenzapparat. II. Eigentöne der Mundhöhle bei Einstellung auf verschiedene Vokale ohne Betätigung der Stimme. III. Garten, S. u. F. Kleinknecht, Die automatische harmonische Analyse der gesungenen Vokale. Abh. d. math.-phys. Kl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. 38. Bd., Nr. 7—9. Leipzig, B. G. Teubner. 1921.

I. Zu der Erklärung der Theorie der Vokale bestehen heute zwei Hypothesen; die eine von Helmholtz (Oberton-Theorie) und die andere von Hermann (Formanten-Theorie). Diese letzte erhielt durch Versuche von W. Köhler einen schweren Stoß, weil diesem gelungen war, die Vokale durch Vernichten einzelner harmonischer Teiltöne mit dem Quinckeschen Interferenzapparat so umzuwandeln, daß ein anderer Vokal gehört wurde. Garten zeigt nun, daß die Schlüsse von Köhler nicht stimmen und stellt zugunsten der Hermannschen Lehre fest, daß unharmonische Teiltöne, die von den harmonischen entfernt liegen, an dem Quinckeschen Apparat durch Interferenz mit vernichtet werden können.

II. Um die Eigentöne der Mundhöhle festzustellen, nahm Garten mit seinem Schallschreiber Schwingungen der Mundhöhle auf, die durch einen Funkenknall vor dem geöffneten Munde bei verschiedenen Vokalen, bzw. durch Anblasen der Mundhöhle oder auch beim Flüstern entstanden. Phonetisch wichtig ist, daß Garten unter anderem feststellte, daß der Eigenton der Mundhöhle mit der Erweiterung der Stimmritze erhöht wird.

III. Die harmonische Analyse nach Fourier gestattet nur die Feststellung der harmonischen Partialtöne; um diesem Mißstand abzuhelfen, hat Garten einen variablen Resonator hergestellt, wodurch er den natürlichen Verhältnissen in der Mundhöhle möglichst nahe kommt. Der Apparat besteht aus einer Hohlkugel, die sehr rasch von einem großen Volumen zu einem kleinen zusammenschrumpfen kann und während des Einschrumpfens ein Resonator für verschiedene hohe Töne wird. Die von Garten gebaute Hohlkugel verkleinert sich in Bruchteilen von Sekunden bis auf ca. ein Viertel ihres Durchmessers. Er hat Vokale in möglichst gleicher Stärke gesungen und nun dem Schallschreiber zugeführt. Der Apparat von Garten ermöglicht also die Aufschreibung der Resonanzmaxima nicht streng gleichzeitig, aber sekundenweise hintereinander. Eine kategorische Stellung gegen bzw. für Helmholtz bzw. Hermann nimmt Garten nicht ein; er sagt aber, daß nach seinen Untersuchungen alle Teiltöne in ihren Amplituden stark verkleinert werden, deren Schwingungszahl größer ist als die der Eigentöne des Ansatzrohres; endlich sagt Garten, daß für unser Ohr der Vokal ausschließlich durch die Formanten charakterisiert wird.

Panconcelli-Calzia.

Carl Friedrich Gauß, Werke. Zehnten Bandes zweite Abteilung, Abhandlung IV: Gauß als Geometer. Von Paul Stäckel. 4°. 124 S. In Kommission bei B. G. Teubner, Leipzig. 1923. Gz. M. 8.—.

In diesem, aus den „Materialien für eine wissenschaftliche Biographie von Gauß" abgedruckten Aufsatz berichtet Stäckel über Gauß' Leistungen und Bemühungen auf allen Gebieten der Geometrie. Da diese noch mehr als aus den Veröffentlichungen aus gelegentlichen Bemerkungen sowie aus Briefen und überlieferten Gesprächen zu ersehen sind, bedurfte es hierzu gründlicher historischer Forschung, die Stäckel verdienstvoller Weise und mit bestem Erfolg unternommen hat. Der Inhalt gliedert sich in die folgenden Abschnitte: 1. Die Grundlagen der Geometrie. 2. Geometria situs. 3. Die komplexen Größen in ihrer Beziehung zur Geometrie. 4. Elementare und analytische Geometrie. 5. Die allgemeine Lehre von den krummen Flächen. Außer den häufigen Einblicken in die Arbeitsweise und Lebensschicksale des großen Forschers dürfte dem Physiker die Entstehung der flächentheoretischen Arbeiten besonderes Interesse bieten. Diese rein mathematischen Untersuchungen, deren Bedeutung ja bekannt ist, entstanden in lebendigem Zusammenhange mit den praktischen Arbeiten an der Landesvermessung; ein Verhältnis, wie es heute, nachdem die Wissenschaften so weit auseinandergewachsen sind, nur noch selten statthat.

H. Kneser.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Dr. Alexander Goetz für Experimentalphysik an der Universität Göttingen.

Ernannt: Die a. o. Professoren an der Technischen Hochschule Graz Dr. Viktor Cordier (allgemeine Chemie) und Regierungsrat Dr. Franz Hemmelmayr (Enzyklopädie der Chemie, Agrikulturchemie und organische Elementaranalyse) zu ord. Professoren ebenda, der Vorstand des Instituts für Zellulosechemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Ing. Emil Heuser zum Leiter des wissenschaftlichen Forschungsinstituts der vereinigten Glanzstoffabriken in Seehof bei Berlin.

Gestorben: Der frühere ord. Honorarprofessor der Chemie an der Universität Marburg Dr. B. Rathke.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 19. 1. Oktober 1923. 24. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 21 am 10. Oktober 1923.

INHALT:

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BONN VOM 16.—22. SEPTEMBER 1923.

F. Paschen (Tübingen), Die spektroskopische Erforschung des Atombaues.

Es war ursprünglich meine Absicht, etwas über die experimentellen Untersuchungsmethoden zu sagen, welche heute von den Serienforschern angewendet werden. Als ich mir das überlegte, stellte sich aber heraus, daß die Fortschritte da nicht so bedeutend sind, wie man bei oberflächlicher Betrachtung der Literatur meinen könnte. Die grundlegenden Arbeiten dieser Art sind die von Kayser und Runge nach den noch älteren von Liveing und Dewar, Hartley und Cornu. Denn wenn man die neueren Arbeiten liest, oder die Laboratorien besieht, in denen Serienforschung getrieben wird, z. B. die von A. Fowler oder von F. A. Saunders, so finden sich da wieder die von Kayser und Runge benutzten feineren Spektralanordnungen, Gitter verschiedener Auflösung und Lichtstärke, um die Wellenlängen so genau festzulegen, wie sie in jedem Einzelfalle bestimmt werden können. Außerdem sind meistens noch lichtstarke Prismenapparate geringerer Dispersion in Gebrauch, welche Kayser und Runge im allgemeinen noch nicht verwandten, welche aber für die eigentliche Serienforschung besonders wegen der punktförmigen Linienabbildung sehr nützlich sind.

Man sieht weiter Anordnungen zur Lichterzeugung, die wohl etwas komplizierter scheinen, aber doch nicht so wesentlich verschieden sind von den Lichtbögen und Funken Kayser und Runges. Und wenn man mit diesen Gelehrten spricht, so hört man dieselben Freuden und Leiden schildern, welche ich als Assistent in Kaysers Laboratorium mit erleben durfte und später als Runges Mitarbeiter so oft erfuhr. Entsprechend fortgeschrittener Technik dringt man heute weiter ins Ultrarot und dank den bewundernswerten Entdeckungen Schumanns, Lymans und Millikans sehr wei ins Ultraviolett vor. Das ist wichtig, aber doch meistens nicht vital. Weiter benutzt man heute zur feineren Lichterzeugung Vakuumentladungen, Geißlerröhren verschiedener Art, Vakuumbögen, ja Vakuumfunken. Das ist schon wichtiger. Denn ein Serienerfolg hängt durchaus von der glücklichen Anordnung der Lichtquelle ab. Ferner sind die Intensitäten solcher Vakuumlichter meist konstant, wenn sie durch konstante Ströme erzeugt werden. Das ist für bolometrische Untersuchungen sehr wichtig. Lymans Erfolge weiter waren durch Vakuumlichtquellen bedingt. Für die allgemeine Serienanalyse ist der Vakuumlichtbogen schon deshalb so wichtig, weil man mit ihm Metallbögen wie *Zn, Cd, Hg*-Bögen in großer Reinheit erzeugen kann. Ohne diese wäre die weitgehende Analyse dieser Spektren wohl nicht gelungen. Die bewundernswerten Erfolge von Saunders in der Analyse der Einfach-Liniensysteme im Bogenspektrum von *Ca, Sr, Ba* sind durch Vakuumlichtbögen großer Reinheit und Lichtstärke erzielt, ebenso die wichtige Analyse des Funkenspektrums Mg II durch A. Fowler vermittelst Vakuumfunken.

Dazu kommen heute Methoden, die, zunächst empirisch heraus gearbeitet, durch die Entdeckungen von J. Franck über den Stoß der Elektronen und dadurch erzielte Ionisierung und Resonanz verständlich werden, und die im Falle des Aluminiums zur Scheidung der verschiedenen Spektra des gleichen Atoms geführt haben. Früher schon hatte Lockyer durch ähnliche Versuche im Falle des Siliziums und der Kohle verschiedenartige Spektra hervorgebracht, die, wie Fowler[1]) jetzt im Anschluß an Aluminium

1) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. A. **103**, 413, 1923.

nachweist, eben die Spektra der verschiedenen Ionisierungsstufen des gleichen Atoms vorstellen.

Die theoretische oder besser die ordnende Tätigkeit des experimentellen Spektroskopikers ist zwar scheinbar weit vorgeschritten. Indessen ist es doch nur die Sprache, die sich geändert hat, oder der Umschlag, in den man den Tatsachenbericht einbindet. Was man heute macht, ist im Grunde dasselbe, was Kayser und Runge oder Rydberg zuerst durchgeführt haben, und was man auch heute erst lernen muß, will man irgendeinen Erfolg erzielen. Das Wesentliche ist der Nachweis der Serie. Man kann sie finden wie Liveing und Dewar oder Cornu. Man kann sie besser beweisen, wie es nach Balmers Vorgang Kayser und Runge machten. Damit sind die Tatsachen erledigt. Nun beginnt die Spekulation, die wieder ähnlicher Art ist wie bei Rydberg oder Kayser und Runge, nur daß die heutigen Bilder bessere Arbeitshypothesen darstellen. Es ist da das Kombinationsprinzip im Anschluß an die formale Darstellung der Rydbergschen Serienformel von Walther Ritz entdeckt. Durch dieses wurde es klar, daß die sogenannten Terme und ihre Folgen das Wesentliche in den Spektralgesetzen vorstellen. Die Verbindungen der Termfolgen untereinander sind empirisch und jetzt durch N. Bohr und Sommerfeld theoretisch erkannt. N. Bohr hat den letzten Schritt getan, indem er lehrt, wie die Terme Energieniveaus gewisser stationärer Atomzustände sind, die bei der Einfangung des Elektrons durch einen Kern vorkommen, und indem er in einfacher Weise aus den Spektren den Aufbau der Atome aus Kernen und herumkreisenden Elektronen abliest.

Die Hoffnung, welche Kayser und Runge oder Rydberg beseelte, und sie zu ihren großartigen Forschungen anregte, scheint heute erfüllt. Wir kennen den Mechanismus der Lichterzeugung und wir leben noch in der Zeit, wo wir kaum die Möglichkeit des Zweifels an der prinzipiellen Richtigkeit der Bohrschen Vorstellungen annehmen möchten.

Einige Fragen von Wichtigkeit für die praktische Spektroskopie.

I. Das Kombinationsprinzip.

Nach der wohl restlosen Deutung des Wasserstoffspektrums und allgemein der Spektra der Einfangung des ersten Elektrons durch einen beliebig geladenen Kern, welche N. Bohr gegeben, und nach der Deutung der relativistischen Feinstruktur der Linien dieser Spektra, welche A. Sommerfeld fand, sind diese beiden Forscher auch an die Analyse der übrigen Spektra herangetreten. Eine Theorie in gewöhnlichem Sinne konnte dabei nicht entwickelt werden. Aber es sind eine Reihe von Aussagen da, welche aus allgemeinen Prinzipien erschlossen sind, indem das Beobachtungsmaterial nach diesen betrachtet wurde. Eine solche Aussage betrifft das Kombinationsprinzip.

Beim Wasserstoff gibt es nur eine einzige Termfolge. $\nu = N/m^2 \; m = 1, 2, 3 \ldots \infty$. Es existieren Linien, die allen möglichen Differenzen zweier dieser Terme entsprechen. Es ist nach Bohr eine Zentralbewegung mit einem Periodizitätsgrad. Dann müssen nach dem Korrespondenzprinzipe alle möglichen Übergänge zwischen 2 Bahnen Strahlung geben.

Bei den Spektren der anderen Atome treten verschiedene Termfolgen auf, die s-Termfolge, p-Termfolge usw. Die Gesamtheit dieser Termfolgen würde der einen des Wasserstoffes entsprechen. Nach dem allgemeinen Kombinationsprinzip von Ritz würden sich alle diese Terme untereinander kombinieren. In der Tat konnte Ritz Beispiele für die verschiedensten Arten der Kombinationen finden und gerade dadurch die allgemeine Gültigkeit seines Prinzips nachweisen. Aber die tatsächlich gewöhnlich auftretenden Kombinationen sind launenhaft, wie es aus einer Zusammenstellung von Konen in seinem Buche hervorgeht. Hier nun setzt die Theorie ein: zunächst von Sommerfeld, dann von Bohr. Eine einzige Termfolge läßt sich verstehen, wenn man eine Zentralbewegung mit nur einer Periode zugrunde legt und nur die große Ellipsenachse quantenmäßig variieren läßt. Die dafür nötige Quantenzahl n heißt die Hauptquantenzahl. Sie bestimmt die Energie des Elektrons in der Zentralbahn bei verschiedener Größe der Achse. Diese Quantenzahl kann bei Kombinationen beliebige Änderungen erfahren, wie bei der Wasserstofffolge. Wenn verschiedene Termfolgen da sind, liegt eine zweite Periodizität vor. Die hierfür verantwortliche Variabele ist die Flächenkonstante der Ellipsenbahnen oder das Impulsmoment des Elektrons. Die dafür maßgebende Quantenzahl heißt nach Sommerfeld die azimutale, nach Bohr die Nebenquantenzahl k. Durch sie wird der Parameter der Bahn in derselben Weise bestimmt wie durch n die große Achse. Die korrespondierende Bewegung der klassischen Mechanik wäre eine Rotation der Zentralbahn in ihrer Ebene. Die Zahl k ist höchstens gleich n. Wir haben also n_k-Bahnen des Elektrons.

$k = 1, 2, 3 \ldots$ entsprechen

den s- p- d- . . . Termen.

Die Frage, welche Terme bei regelmäßigem

Leuchten kombinieren, wurde von Sommerfeld nach dem von Rubinowicz gegebenen Prinzip der Erhaltung des Impulsmomentes bei der Übertragung der Atombewegung auf den Äther, behandelt. Aber Bohr zeigt, daß man sie richtiger durch das Korrespondenzprinzip entscheidet. Er vergleicht die mechanische Bedingung für die Bewegung mit zweifacher Periodizität entsprechend einer rotierenden Ellipsenbahn mit den Quantenbedingungen und folgert, daß bei den Kombinationen die Quantenzahl k um eine Einheit geändert wird, nicht um 0, wie es nach Sommerfeld nicht unmöglich wäre, und nicht um mehr als 1.

Elektrische Kräfte affizieren die so festgelegte Regelmäßigkeit: 1. Sie ändern die Energieniveaus, die durch die Zahlen n und k festgelegt sind, um so mehr, je weniger ausgesprochen der mit k korrespondierende Periodizitätsgrad ist, je wasserstoffähnlicher also die Bahn ist, 2. führen sie zu neuen verwickelten Schwingungungsperioden und nach dem Korrespondenzprinzip dadurch zu einer Durchbrechung der Auswahlregel. Es kombinieren dann auch Terme, deren k sich nicht ändert, was Summations- oder Differenzlinien ergibt, oder für welche k um mehr als eine Einheit geändert wird. Diese erzwungenen Kombinationen treten um so leichter auf, je wasserstoffähnlicher die Terme sind. Die Feldstärke muß um so höher sein, je weiter der Quantensprung von ± 1 verschieden ist. Sie haben nach 1. eine mit der Feldstärke variabele Schwingungszahl.

Diese rein theoretische Aussage kann heute am vorliegenden Beobachtungsmateriale geprüft werden. Sie ist in allen Punkten bestätigt.

Erstens: Die früher bekannten Serien waren:

I.		H.S.	$1_1 - n_2\, n = 2, 3 \ldots$ $1s - mp$
II.	II.	N.S.	$2_2 - n_1\, n = 3, 4 \ldots$ $2p - ms$
III.	I.	N.S.	$2_2 - n_3\, n = 3, 4 \ldots$ $2p - md$
IV.		B.S.	$3_3 - n_4\, n = 4, 5 \ldots$ $3d - mf$.

Für die Folgen n_1 und n_2 also war schon immer die Existenz der beiden Kombinationen bekannt, bei denen k sich um $+1$ oder -1 ändert. Daß auch $k = 3$ und $k = 2$ dieselben beiden Serien gibt, ist durch die Einfachlinien-Serien der Bogenspektra von *Ca*, *Sr*, *Ba* nach Saunders und durch die Funkenspektra des Aluminiums klar geworden. Es gibt auch hier die Serien $3_3 - n_2\, n = 3, 4 \ldots$, welche früher bei den Alkalien nur mit der stärksten Linie beobachtet waren und nicht erkannt wurden, weil sie im Ultrarot liegen. Ebenso steht der Bergmann-Serie diejenige $n_4 - n_3\, n = 4, 5 \ldots$ gegenüber. Wir dürfen allgemein als durch die Erfahrung bestätigt annehmen die Existenz der Serien $n_k - n'_{k+1}$ sowohl wie $n_k - n'_{k-1}$ in voller Übereinstimmung mit dem Auswahlprinzip.

In elektrischen Feldern treten neu und nur in der Region des Feldes auf die Linien $n_2 - n'_2$ nach Stark und Liebert im Helium- und Lithiumspektrum. Aber daneben kann man nach Tschulanowsky[1]) beweisen die Kombination $n_2 - n'_4$. (Fig. 1.) In diesen Fällen

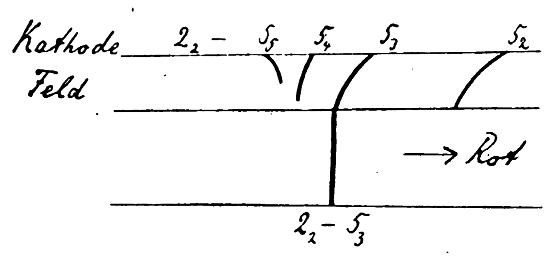


Fig. 1.

ist von den verbotenen Linien nichts oder sehr wenig zu sehen im feldlosen Raum, von dem man ferner nicht behaupten kann, daß er völlig feldfrei ist. Auch die Kombinationen $2_1 - n_1$, $2_1 - n_3$ waren schon von Starck angegeben. Nach Bohr ist in seinem Laboratorium eine Untersuchung über den Stark-Effekt an dem *Hg* I-Spektrum ausgeführt, welche dies bestätigt und Polarisationen der neuen Linien zeigt. Diese Arbeit von H. M. Hansen, T. Takamine und Sven Werner[2]) zeigt in überzeugender Weise, daß die verbotenen Kombinationen nur im Feld da sind, und zwar mit wachsendem Felde in der oben gezeigten Reihenfolge. Es konnten die serientheoretisch noch nicht bekannten Terme $k = 5$ und 6 mit Sicherheit aus den Kombinationen $2p_i - nf'$, $2p_i - nf''$ erkannt und berechnet werden. Dasselbe folgt aus einer von mir angeregten Untersuchung, welche Hr. H. Schüler am *Zn* I-Spektrum vorgenommen hat. Dort liegen die Verhältnisse wie in der Fig. und es sind sehr interessante Polarisationsverhältnisse für die 3 verschiedenen p_i-Komponenten beobachtet, welche völlig mit Bohrs Überlegungen übereinstimmen. Wir dürfen hiernach annehmen, daß in Übereinstimmung mit dem Korrespondenzprinzip bei den Wasserstofflinien allein richtige elektrische Aufspaltungen eintreten, welche durch Epsteins Theorie zuerst richtig beschrie-

1) W. Tschulanowsky, Zeitschr. f. Phys. **16**, 300, 1923.

2) Det kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Matem.-fisiske Meddelelser V. 3.

ben wurden, daß dagegen in den anderen Spektren jede Kombination hauptsächlich Störungen durch das Feld erleidet, durch welche die Schwingungszahl geändert wird, und daß die weitere Wirkung des Feldes darin besteht, neue Kombinationen hervorzurufen, welche ohne Feld verboten sind. Weitere Einzelheiten über Polarisation und Stärke der Linien werden bald bereit stehen. Ob außer den verbotenen Kombinationen und den Verschiebungen noch ein Aufspaltungseffekt wie beim Wasserstoff entsprechend einer eigentlichen elektrischen Quantelung da ist, ist noch nicht entschieden. Man weiß nur, daß die Verschiebungen zunächst dem Quadrat der Feldstärke proportional sind, für höhere Felder aber insofern Wasserstoff ähnlicher werden, als sie einer Proportionalität mit der Feldstärke zustreben.

II. Größe der Terme, Eigenschaften der Termfolgen.

Eine zweite Frage, welche sehr wichtig ist, betrifft die Größe der Termwerte relativ zur Größe des Wasserstoffterms der gleichen Hauptquantenzahl n. Eine weit vom Kernsystem entfernte Bahn muß nahe gleich der Wasserstoffbahn sein, ein n_k-Term mit hohen Werten n oder k muß also nahe gleich N/n^2 sein, wenn das Kernsystem sein letztes und gleich Z^2N/n^2, wenn es das erste der Z letzten Elektronen einfängt. Dies ist erfüllt, wenn man auch bisher nur die Annäherung an diesen Wert feststellen konnte, weil man noch nicht zu sehr hohen Werten der Quantenzahlen kam. Für eine nicht ∞ weit entfernte Bahn muß eine Abweichung vom Wasserstoffwert in dem Sinne vorhanden sein, daß die Ladung der bereits eingefangenen Elektronen nicht im Kern vereinigt erscheint, daß also die Kernladung nicht völlig abgeschirmt ist. D. h. die Abweichung muß in dem Sinne sein, daß der Termwert größer ist als der zu vergleichende Wasserstoffterm. Bohr führt diese Vergrößerung zurück auf eine Art Polarisierung des Kernsystems durch die elektrischen Kräfte des äußeren Elektrons. Es kommt das wohl auf das gleiche heraus. Auch dies ist im allgemeinen erfüllt. Die einzige Ausnahme ist die P-Folge des Parheliums, deren Werte kleiner sind. Dieser Fall, der nach Landé und Bohr den besonderen Verhältnissen dieses Falles entsprechen dürfte, kann außer Betracht bleiben.

Unter den Termreihen ist die s-Reihe, und in geringem Maße auch die p-Reihe noch dadurch ausgezeichnet, daß ihre Werte nicht mit großem n dem Wasserstoffwerte gleichen n genähert werden, sondern erheblich abweichenden Werten asymptotisch zustreben. Dies liegt nach Schrödinger und Bohr daran, daß diese Bahnen tief ins System der gebundenen Elektronen eintauchen und daß z. B. die n_1-Bahnen im Perihel sogar in noch größerer Kernnähe verlaufen als die gebundenen 1_1-Bahnen. Auf diesen Teil der Bahn wirkt dann die volle Kernladung und ändert die Ellipsenbahn radikal. Im Inneren kann nach Bohr eine Schleife entstehen, deren Gestalt und Energie nahe unabhängig von n ist. Die äußere Bahn ist kleiner, als die Wasserstoffbahn gleichen Wertes n und vergrößert ihre Radien nahe proportional n^2. Beide Bahnstücke, besonders aber die innere, unterliegen einer bedeutend größeren Bindungskraft als die entsprechende Wasserstoffbahn. Die 3_1-Bahn des Natriums I z. B. hat eine „effektive" Quantenzahl 1,63 etwa, d. h. sie wird so stark gebunden wie eine Wasserstoffbahn dieser Quantenzahl. Es ist also eine Differenz von 1,37 gegen die wahre Quantenzahl 3 vorhanden. Die 10_1-Bahn dieser Folge hat effektiv 8,66, also die Differenz 1,34. In der praktischen Serienforschung hat man die 3_1-Bahn des Natriums I als einen $1,5s$-Term oder $1s$- oder auch wohl $2s$-Term bezeichnet. Man sollte, wenn man für die Bezeichnung des Terms die effektive Quantenzahl beibehalten will, diesen Term als einen $1,63s$-Term bezeichnen, aber die Angabe der wahren Quantenzahlen durch die Bezeichnung der 3_1-Bahn nicht unterlassen.

Aus diesen allgemeinen Eigenschaften folgen einige praktisch wertvolle Regeln, die zum Teil in einer Abhandlung von E. Fues[1]) schon angedeutet sind.

Bei einer s-Folge und einer p-Folge weicht stets der Term des Anfangsgliedes am meisten vom analogen Wasserstoffterm ab. Die Abweichung der höheren Termwerte wird kleiner. Oben ist dies für die s-Folge des NaI zahlenmäßig gezeigt. Ebenso verhalten sich alle s- und p-Folgen.

Zum Nachweis einer Serie bedient man sich einer Tabelle der Werte $\frac{N}{(m+a)^2}$.

Der Verlauf der verschiedenen Serien ist der der Figur.

Die Annäherung an den Wasserstoffterm bei höheren Zahlen der s-Folge rührt hauptsächlich von den äußeren Bahnschleifen her, die größer werden, womit die Bindungsstärke in diesem Teil der Bahn Wasserstoff ähnlicher wird.

Der umgekehrte Verlauf bei den Termen $k > 2$, welche nicht ins Kernsystem eindringenden Bahnen entsprechen, ist wohl so zu deu-

1) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. 11, 364, 1922.

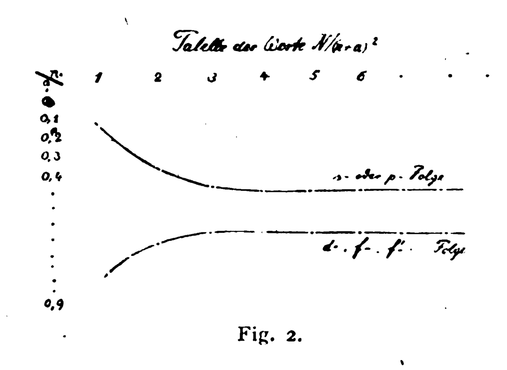


Fig. 2.

ten, daß die 3_3-Bahn z. B. von der 4_3-, 5_3 ..-Bahn dadurch unterschieden ist, daß letztere in ihren Perihelen dem Kernsystem näher liegen bzw. sogar beginnen, dieses zu berühren oder zu schneiden. Es entsteht dann für diesen Teil der Bahn eine erhebliche Verstärkung der Bindung, welche, da die Perihelstücke bald keine weitere Annäherung ans Zentrum erfahren, mit wachsendem n asymptotisch einem Grenzwert zustrebt.

Diese Verhältnisse haben in neuerer Zeit dadurch eine Beleuchtung erfahren, daß es gelungen ist, die Spektra der Einfangung eines bestimmten, nämlich des 11. Elektrons bei verschiedener Kernladung zu analysieren. Es ist bekannt bei der Kernladung 11 (*Na* I), 12 (*Mg* II), 13 (*Al* III), 14 (*Si* IV). Man kann die Energiewerte entsprechender Bahnen unter sich und mit der analogen Wasserstoffbahn vergleichen, wenn man die durch Z^2 dividierten Termwerte vergleicht, wo Z die gesamte Ladung des Kernsystems ist. Hier unterscheiden sich die s- und p-Bahnen wieder von den anderen Bahnen, indem die Termwerte gleichen Wertes n von *Na* I zu *Si* IV abnehmen, während es bei den übrigen Termfolgen umgekehrt ist. Im ersten Fall wird der Unterschied der Bindung inner- und außerhalb des Kernsystems geringer, so daß die Energie sich der der entsprechenden Wasserstoffbahn nähern muß. Im zweiten Falle rückt die Bahn mit wachsender Kernladung an das Kernsystem heran und erfährt dadurch eine vermehrte Bindung. Die Energie entfernt sich von der der Wasserstoffbahn. Im ersten Falle entsteht eine schöne Prüfung für die Richtigkeit der von Bohr überlegten Werte der Hauptquantenzahl der s- und p-Bahn. Nach Bohr muß die s-Grundbahn des *Na* I eine 3_1-Bahn sein, weil die 1_1-Bahnen und die 2_1-Bahnen bereits im Kernsystem durch gebundene Elektronen besetzt sind und keinen Zuwachs vertragen. In der Tat nähern sich bei der Einfangung des 11. Elektrons die gefundenen Termwerte mit wachsender Kernladung dem Werte $N/3^2$ und haben den Wert $N/2^2$ unterschritten (von *Al* III an).

Dieses Beispiel lehrt weiter sehr eindringlich die Richtigkeit und Fruchtbarkeit des Bildes, vermittelst dessen Bohr die Spektra höherer Atomnummer zur Analyse des Atombaues verwendet hat. Ein z-fach positiv geladener Kern bindet sukzessive z-Elektronen. Die Einfangung eines beliebigen dieser Elektronen, z. B. des $m$ten, ist durch ein Spektrum gegeben, welches bei allen Kernladungen ähnlich bleibt. Wir haben es vor uns im Bogenspektrum des Elementes der Nummer m oder im Funkenspektrum des Elementes der Nummer $m + 1$. Dieses Bild führte Bohr 1913 zur richtigen Deutung der von Fowler entdeckten Serien, welche Fowler im Anschluß an Rydberg und Ritz noch dem Wasserstoff zuschrieb, und welche nach Bohr ein Bild der Einfangung des ersten Elektrons durch einen Heliumkern sind. Auf Grund dieses Bildes konnte dann Fowler das I. Funkenspektrum des *Mg*, welches er recht vollständig herausgearbeitet hatte, in richtiger Weise deuten, die Serien, z. B. der Rydberg-Konstanten $4N$, zu ordnen, wie es übrigens empirisch von E. Lorenser[1]) für die Funkenspektra der Erdalkalien schon gefunden war, ehe Bohrs Theorie vorlag. Eine spezielle Aussage dieses Bildes wäre der Kossel-Sommerfeldsche Verschiebungssatz für ein Bogen- und das entsprechende Funkenspektrum. Nur in einem Falle wissen wir noch nicht Bescheid über diese Verschiebung, nämlich, wenn nach Bohr das eingefangene Elektron nicht eine außen anschließende, sondern eine innen in der Vollendung zurückgebliebene Elektronenbahngruppe vervollständigt. Ob auch da der einfache Wechsel zwischen Dubletspektrum und Tripletspektrum statthat, wie bei den ersten Gliedern jeder Periode, ist noch nicht allgemein bekannt.

Auf dem Satz von der Ähnlichkeit der stationären Energiezustände, welche bei der Einfangung eines bestimmten, z. B. des $m$ten Elektrons durch einen Kern beliebiger Ladung vorkommen, beruht hauptsächlich Bohrs Anordnung der Elektronenbahnen bei den verschiedenen Atomen, wobei allerdings Betrachtungen über die Wechselwirkung der Bahnen und über die Bindungsstärke entscheidend mitsprechen, wenn eine Gruppe bestimmter Quantenzahlen vervollständigt wird. Wenn dieses Bild des Atomaufbaues auch nur soweit sicher erscheint, wie bekannte Spektren zugrunde liegen, so wird es doch auch im übrigen der Wahrheit nahe kommen. Es bietet mit der zurückbleibenden Entwicklung bestimmter Elektronengruppen und

---

1) E. Lorenser, Beiträge zur Kenntnis der Bogenspektren der Erdalkalien. Messung roter Bogenlinien. Gesetzmäßigkeiten. Diss. Tübingen 1913.



anderen Aussagen eine Handhabe zur experimentellen Forschung für die Spektroskopie und für die Physik und Chemie überhaupt.

III. Term-Multiplizitäten.

Bohrs bisherige Betrachtungen beziehen sich auf die allgemeine Anordnung der stationären Bahnen, welche dem allgemeinen System der Termfolgen eines Seriensystems entsprechen, und auf die Werte der Energie in diesen Bahnen, welche durch die Werte der Terme gegeben sind.

Daneben gibt es eine zweite Gesetzmäßigkeit, welche schon vor Balmer bekannt war durch Mascart 1869 und Hartley 1883, das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenz in Liniengruppen und allgemein die Erscheinung der Liniengruppen, Dublets, Triplets usw. konstanter Schwingungsdifferenz. Bei diesem Phänomen handelt es sich um Gesetze, welche mit wunderbarer Genauigkeit erfüllt sind, wie man von Anfang an festgestellt und um so sicherer erkannt hat, je genauer die Wellenlängenmessungen wurden.

Die Serienanalyse führt diese Gesetze auf multiple Terme zurück. Die Terme einer Folge können 2fach, 3fach usw. sein. Der s-Term ist stets ein einfacher Term, man weiß nicht sicher, aus welchem Grunde. Die übrigen Terme können alle doppelte Werte haben wie in den Bogenspektren der Alkalien oder 3fache wie in den Bogenspektren der Erdalkalien. Im letzten Falle tritt neben dem Tripletspektrum noch ein Seriensystem von Einfachlinien auf, in welchem alle Terme einfach sind.

Die Konstanz der Schwingungsdifferenzen ist nur ein Ausdruck für die Genauigkeit der Kombinationen, also für die scharfe Definition des Wertes der Energie in einer Bahn. Alle Kombinationen zwischen $2p_i$ und irgendeinem anderen Term (ms. md_i z. B.) haben genau die Differenz $\Delta 2p_i$. Ist der subtraktive Term wieder ein multipler, so gibt es die zusammengesetzten Liniengruppen, welche Rydberg formal geordnet hat. Rydbergs Ordnung wurde der Quantenvorstellung angepaßt durch Sommerfelds Annahme einer 3. Quantenzahl, der inneren und ihrer Auswahlregeln.

Mit den Termdifferenzierungen hängen zusammen die anomalen magnetischen Aufspaltungen der Linien einer solchen Liniengruppe. Die Kombination zweier einfachen Serienterme gibt eine einfache Linie mit normalem Lorentz-Triplet als Zeeman-Typus. Ist ein Term differenziert, so entsteht eine Liniengruppe. Und die anomale Aufspaltung der einzelnen Linien derselben läßt sich, wie Lohuizen zuerst betonte, dadurch beschreiben, daß man jedem Term eine gewisse anomale Aufspaltung im Magnetfelde zuschreibt. Diese schreitet entsprechend einer magnetischen Quantenzahl um gleiche Schritte vor. Die beiden Aufspaltungsbilder der zwei kombinierten Terme kombinieren miteinander nach dafür gültigen Auswahlregeln und geben so den anomalen Zeeman-Typus. Bei der Quantentheorie des normalen Zeeman-Effektes konnten Sommerfeld und Debye noch mit leicht verständlichen Annahmen auskommen. Die Quantenschritte der Termaufspaltung waren durch die Größe der Larmor-Präzession als normale Aufspaltungen gegeben. Die Übergangsregeln für parallel und senkrecht schwingende Komponenten ergaben sich aus dem Satze von Rubinowicz. Für die Gesetze der anomalen Zeeman-Typen fand Landé den formalen Schlüssel, nämlich die richtigen, von der Larmor-Präzession abweichenden Aufspaltungsbilder der einzelnen Terme, aus denen er die beobachteten Typpen mit richtigen Intensitäten zu konstruieren lehrte. Diese Deutungen konnten sofort an einigen bisher unverstandenen Liniengruppen verwendet werden.

Der größte Fortschritt gelang Landé neuerdings durch die Entdeckung einer Erweiterung der bisherigen Gesetze, die sich nur auf Singulets und Triplets einerseits und Dublets andererseits erstreckten. An der Hand einer sorgfältigen serienanalytischen und magnetischen Analyse bestimmter Liniengruppen im Bogenspektrum des Chroms durch Frl. H. Gieseler[1]) und weiter an der Hand der von E. Back[2]) magnetisch untersuchten Mangangruppen, welche serienanalytisch von Catalán[3]) erforscht und von Sommerfeld[4]) nach den Regeln seiner inneren Quanten diskutiert waren, gelang es Landé[5]), zu zeigen, daß bei ungerader Valenz die Dublets nur ein Anfangsstadium darstellen, welches sich zu Quartetts, Sextetts und Oktetts usw. fortsetzen kann. Diese treten auf, wenn die ungerade Zahl der äußeren Elektronen eine größere wird. Ebenso sind die Singulets der Anfang bei einer geraden Zahl äußerer Elektronen. Sie setzen sich fort in Triplets, Quintetts, Septetts, Nonets usw. Landé hat die Struktur dieser Multiplets und sämtliche magnetischen Aufspaltungen angegeben und auf wenige einfache Regeln zurückgeführt. Diese Untersuchungen sind im Fortschreiten begriffen. Das genaue Quantenbild, welches diese Gesetze beherrscht,

1) H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922.
2) E. Back, Zeitschr. f. Phys. **15**, 206, 1923.
3) M. A. Catalán, Phil. Trans. London (A) **223**. 127, 99, 1922.
4) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923.
5) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. **15**, 189, 1923.

ist noch unbekannt. Es bleibt zum Verständnis die räumliche Anordnung der Bahnebenen und als korrespondierendes Modell der allgemeinen Mechanik die Präzessionsbewegung um eine Symmetrieachse bei verschiedener Neigung der Bahnebenen.

Danach würde man aus dieser Analyse ein Bild erhalten über die räumliche relative Anordnung der Elektronenbahnen und über die Größe der Drehimpulsmomente des gesamten Atoms und seiner einzelnen Teile: eine wichtige Ergänzung zu der Bohrschen allgemeinen Erörterung der Größe und Energie der Elektronenbahnen.

Schluß.

Vergleicht man den heutigen Stand dieses Gebietes mit dem vor 10 Jahren, so scheint der Fortschritt ein gewaltiger, wie sich ja an dem enorm gewachsenen Interesse an diesen Dingen zeigt. Wir dürfen aber nicht überschätzen. Es sind noch viele wunde Punkte da. Die Theorie steht im vollsten und ungeklärten Widerspruch zur Mechanik und Elektrodynamik. Darüber helfen alle Vermittlungen, wie sie z. B. durch die Einführung des Korrespondenzprinzips durch Bohr und die Adiabatenhypothese von Ehrenfest mit Erfolg versucht wurden, nicht hinweg. Es gibt Tatsachen, aus denen zu folgen scheint, daß die vorhandenen Widersprüche noch durch weitere unbegreifliche Hypothesen vermehrt werden müssen (die Energie des Heliummodells nach Born und Heisenberg, Landés magnetische Aufspaltungsformel der Multiplets). Der Physiker der Tatsachen, wie es der Experimentator meistens ist, wird skeptisch, wenn zugleich eine Reihe neuer Hypothesen eingeführt werden. So sind wohl die Einwände zu verstehen, die ein Forscher wie J. Stark erhebt, der gerade die Quantentheorie durch seine Entdeckungen entscheidend gefördert hat.

Für uns muß es zunächst genügen, wenn Bohr betont, daß die klassischen Lehren der Mechanik für Atomsysteme eben nicht zutreffend sind, und daß man die Mechanik der Atomsysteme nach den Spektralgesetzen aufsuchen und dabei Widersprüche zunächst hinnehmen müsse.

Vom Standpunkte der Tatsachen aus muß man wohl sagen: Die neuen Vorstellungen Bohrs haben so viele und unerwartete Tatsachen zutage gefördert (Deutung aller Phänomene der Einfangung des ersten Elektrons, von *He* II insbesondere, der Ionisationspotentiale, der Funkenspektra, der Kombinationen, der Röntgenspektren, Deutung vieler physikalischer und chemischer Dinge durch den Aufbau der Elektronenhülle des Atoms und anderes), daß sie dadurch schon bleibenden Wert haben. Sie geben weiter eine ungemein reichhaltige Anregung zu systematischer Forschung. Denn wir kennen bisher nur die Spektra der Einfangung der letzten 3 Elektronen je nach Abschluß einer Elektronengruppe. Für das 4. außen ist von Fowler bei Kohle und Silizium ein Beginn gefunden. Vom 5. wissen wir nichts. Für das 6. ist ein Anfang gemacht mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und Chrom und für das 7. mit Mangan. Wir werden diese und ähnliche Spektra jetzt zu analysieren haben. Es scheint, daß auch da die ersten allgemeinen Gesetze die Multiplizitäten der Termwerte betreffen, wie es Landés Fund erwarten läßt. Leider währt es lange, ehe eine Seriengesetzmäßigkeit feststehen kann. Man kann sich nicht vornehmen, eine solche zu finden, ja nicht einmal sie zu studieren. Denn man muß erst das Glück haben, irgendeine neue Tatsache zu finden, also eine, wenn auch kleine Entdeckung zu machen, wenn man die Kenntnis erweitern will. Die vielen Forschungen, welche da heute angestellt werden, berechtigen zu der Erwartung, daß neue Resultate, welche Bohr jetzt zum Weiterkommen gebraucht, nicht lange auf sich warten lassen werden. Diese Hoffnung dürfen wir hegen, wenn wir das überall erweckte Interesse an diesen Dingen sehen, wenn besonders in Amerika, England, Petrograd und Kopenhagen, aber auch bei uns durch die großzügige Unterstützung von seiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft mit ihrem physikalischen und chemischen Ausschüsse und von seiten der Helmholtz-Gesellschaft recht erhebliche Mittel den Experimentatoren für diese Art Atomforschung zur Verfügung gestellt werden, und wenn sogar der Staat hier in Bonn ein großes und reich ausgerüstetes Laboratorium unterhält, in welchem viele interessierte Forscher sich diesen Dingen widmen können.

M. Polanyi (Berlin-Dahlem), Strukturbestimmung mit Hilfe von Röntgenstrahlen.

Es sei zunächst versucht, den Gedankengang der mit Hilfe der „Reflexionsmethode" geführten Strukturanalyse darzustellen, welche bis vor kurzem ausschließlich verwendet worden ist. Nachher sei gezeigt, wie diese Methode durch Verwendung der „Schlichtlinienbeziehung" ergänzt werden kann.

Als Ausgangspunkt dient der Haüysche Begriff des Elementarkörpers, wie er in Fig. 1 zum Ausdruck kommt. Man sieht dort, wie sich ein kubischer Kristall aus seinen ebenfalls



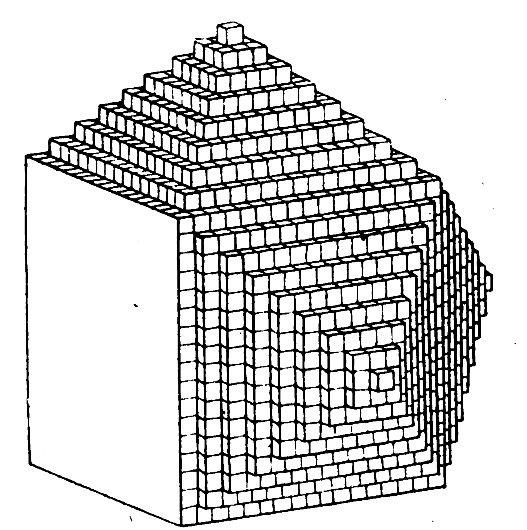


Fig. 1. Haüysche Vorstellung des Kristallbaues (nach F. Rinne).

kubischen Elementarkörpern aufbaut. Nach den drei Richtungen des Raumes findet parallele Aneinanderlagerung der Elementarkörper statt, so daß ihr Aggregat, der Kristall, zum vergrößerten Abbild des Bausteines wird.

Diese Vorstellung gilt ganz allgemein. Jedem Kristall wird ein Gefüge aus Elementarkörpern zugeschrieben, die ein kristallographisches Abbild desselben sind: Ein Parallelepiped, dessen Kantenverhältnis ($A:B:C$) dem Achsenverhältnis ($a:b:c$) des Kristalles gleicht, und dessen Kantenwinkel mit den Achsenwinkeln übereinstimmen.

Den Aufbau des Elementarkörpers selbst stellt man sich seit Bravais und v. Groth etwa dem Schema Fig. 2 entsprechend vor. Die durch punktierte Linien abgegrenzten Felder sollen im ebenen Schema die Elementarkörper darstellen. Die verschiedenen kreisförmigen Zeichen sind verschiedene Atome, die in regelmäßiger Anordnung den Kristall aufbauen. Die fehlende dritte Dimension kann man sich beliebig dazu denken, am einfachsten, indem man das Bild zu einem kubischen Kristall ergänzt. Dann stellt es dessen Projektion auf die Würfelfläche dar.

Man erkennt nun, daß die Forderungen der Kristallsymmetrie in bezug auf den Elementarkörper sich nicht auf entsprechende Kantenverhältnisse und Kantenwinkel beschränken, sondern auch die Anordnung der Atome weitgehend vorschreiben.

Nur in einer Anordnung, wie sie die Figur zeigt, kann man aus 3 Atomarten Elementarkörper mit voller Würfelsymmetrie aufbauen: Nämlich mit einer vierzahligen Achse und vier Symmetrieebenen senkrecht zur Achsenebene (vgl. Fig. 3). Nur eine Anordnung, die dem Elementarkörper diese Symmetrien verleiht, befähigt ihn zum Aufbau eines Kristalles von solcher Symmetrie.

Der Elementarkörper ist also ein aus wenigen Atomen gebautes kristallographisches Abbild des Kristalles, das mit allen Symmetrieeigenschaften desselben ausgestattet ist. Andererseits ist er, wie das Bild zeigt, auch kleinster Träger dieser Eigenschaften: Keiner seiner Bruchteile besitzt sie in vollem Maße.

Dieser ersten Definition des Elementarkörpers kann man auf Grund von Fig. 2 noch eine zweite und dritte an die Seite stellen, deren Form den Zwecken der Strukturanalyse besser angepaßt ist.

Denkt man sich das Bild der Fig. 2 im Raume unendlich ausgedehnt, so sieht man, daß jede Parallelverschiebung, welche zwei beliebig ausgewählte Eckpunkte zweier Elementarkörper

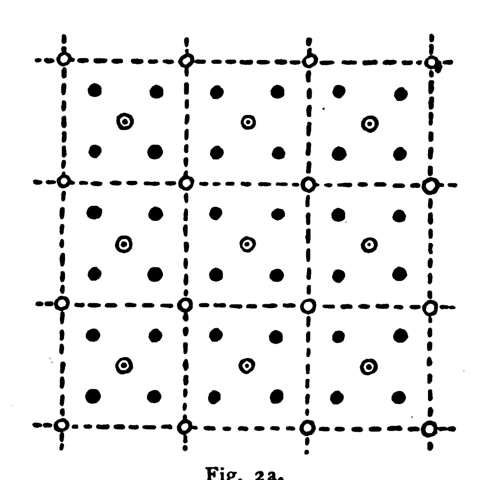


Fig. 2a.

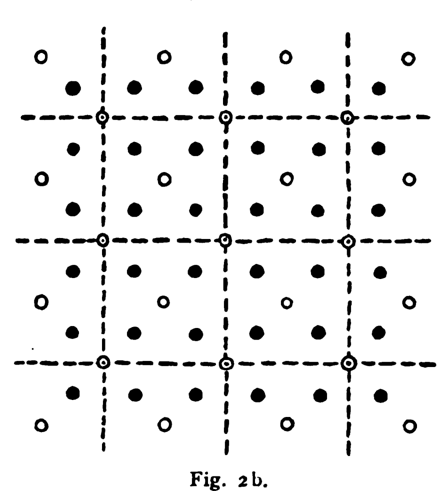


Fig. 2b.

Bau eines Kristalles aus 3 Atomarten, Elementarkörper als quadratische Felder dargestellt. ○ Atomart I; ⊙ Atomart II; ● Atomart III.

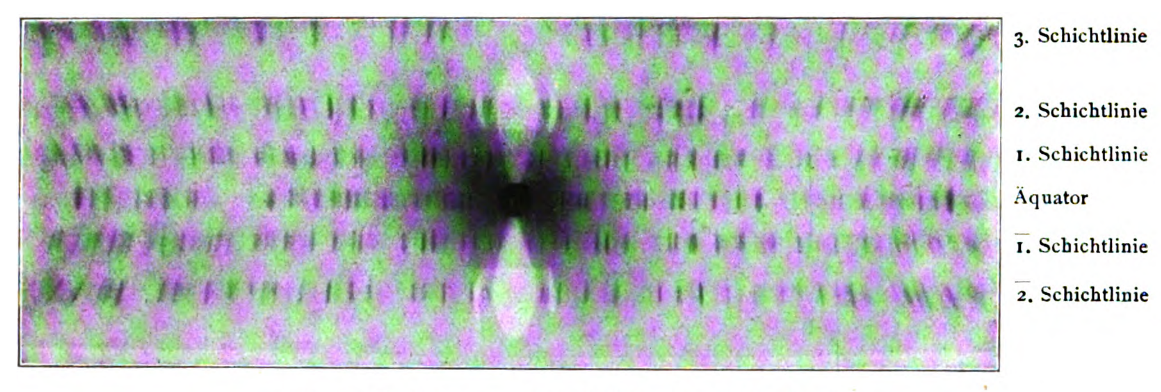


Fig. 8. Drehdiagramm eines Zeolithen (nach J. Böhm).

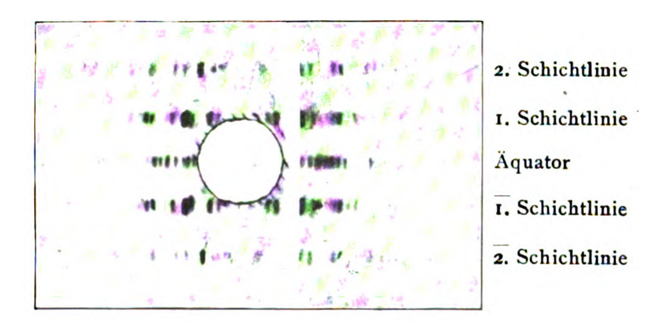


Fig. 9. Drehdiagramm von Triphenylmethan (nach H. Mark).

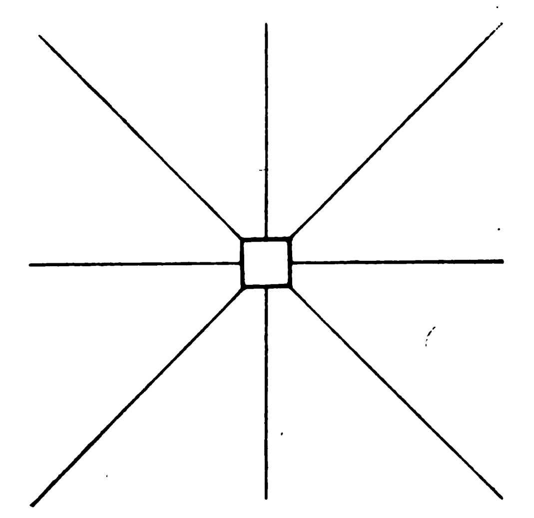


Fig. 3. Volle Würfelsymmetrie: vertikal auf die Zeichenebene eine vierzählige Achse (□) und vier Symmetrieebenen (Spuren eingezeichnet).

ineinander überführt, zugleich das ganze Schema mit sich selbst zur Deckung bringt. Eine solche Operation ist eine „Translation" und die Entfernung, in der man nach einer beliebigen Richtung ausgehend den nächsten Eckpunkt findet, die „Identitätsperiode" nach dieser Richtung.

Aus der Abbildung kann man nun folgende Definitionen des Elementarkörpers ablesen:

Elementarkörper = Parallelepiped (in der Figur Parallelogramm), gebildet durch die Identitätsperioden in Richtung der Kristallachsen (zweite Definition).

und Elementarkörper = Parallelepiped, gebildet aus den drei kürzesten Identitätsperioden (dritte Definition).

Wir werden später sehen, daß der nach der dritten Definition gebildete Elementarkörper nicht immer Träger sämtlicher Symmetrieeigenschaften des Kristalles ist und werden uns in solchem Falle an die zweite Definition zu halten haben.

Streng genommen ist keine dieser Definitionen des Elementarkörpers eindeutig. So könnte man diesen etwa im Beispiel der Fig. 2a auch noch anders abgrenzen, nämlich so, wie es Fig. 2b zeigt. Allerdings bleibt dabei die Form, die Stellung zu den Kristallachsen sowie die Größe des Elementarkörpers unverändert. Es sind eben nur diese drei Eigenschaften des Elementarkörpers von Bedeutung, wogegen die Art seiner Abgrenzung mehr oder weniger unbestimmt bleibt[1].

Der Elementarkörper erweist sich so als bloße geometrische Konstruktion zur Darstellung des Kristallbaus, und wir werden gleich sehen, daß es nicht einmal die einzige brauchbare Konstruktion ist. Oft ist namentlich für die Strukturbestimmung eine Darstellung vorzuziehen, wie sie Fig. 4 für das in Fig. 2 gewählte Beispiel angibt.

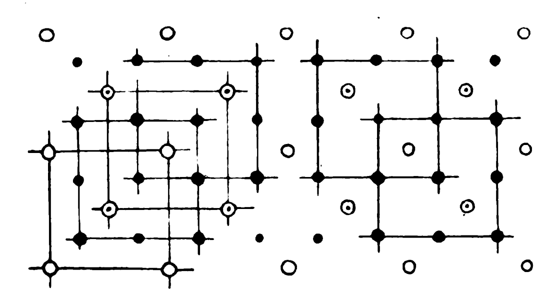


Fig. 4. Dieselbe Atomanordnung, wie in Fig. 2. Jedes Quadrat deutet ein Gitter an. Die Struktur stellt sich als eine Superposition von 3 Gittern dar, und zwar von
1 Gitter der Atome I. Art
1 „ „ „ II. „
4 „ „ „ III. „

Gleichartige und gleichgelegene Atome sind hier durch Geraden, die parallel zu den Kanten des Elementarkörpers laufen, zu je einem Gitter verbunden. Der Kristall erscheint dann als Superposition solcher einfacher Gitter zu einem zusammengesetzten Gitter, und zwar baut er sich aus ebensovielen einfachen Gittern auf, als sein Elementarkörper Atome enthält.

Diese Auffassung ist für uns deswegen wichtig, weil die röntgenographische Bestimmung eines einfachen Gitters sehr leicht ist und die Grundlage zur Bestimmung des zusammengesetzten Gitters bildet.

Einige geometrische Beziehungen, die mit dem Gesetz des rationellen Indizes zusammenhängen, sind dabei von Bedeutung. Zu ihrer Darstellung sind in das einfache Gitter der Fig. 5 rationale Geraden (statt Flächen) eingezeichnet, und zwar solche mit den Achsenabschnitten 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. Die Geraden sind so gelegt, daß sie auf der einen (vertikalen) Achse von Gitterpunkten ausgehen, wodurch sie zu Gittergeraden werden. Man erkennt an ihnen zweierlei:

a) Die Entfernung der Nachbaratome auf den Gittergeraden ist umso kleiner, je niedriger die Indizes (Verhältnis der Achsenabschnitte[1]) sind; umso dichter sind sie also belegt.

b) Der Abstand (D) benachbarter paralleler

1) Auch das Vorhandensein von Atomen in den Eckpunkten des Elementarkörpers ist keineswegs notwendig.

1) Auch die (in der Kristallographie als Millersche Indizes verwendeten) reziproken Achsenabschnitte ($h : k : l$) sind niedrig, wenn das Verhältnis der Achsenabschnitte durch kleine ganze Zahlen dargestellt wird.



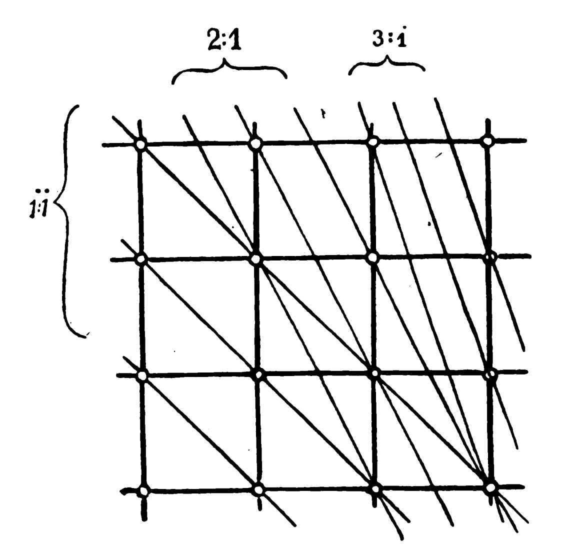


Fig. 5. Einfaches Gitter (aus Fig. 2 bzw. 4). Drei Scharen von Gittergeraden mit Achsenabschnitten 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1.

Gittergeraden ist umgekehrt proportional ihrer Belegungsdichte.

Rationale Ebenen (mögliche Kristallflächen) sind also dicht besetzte Gitter-(Netz-)Ebenen mit großem Netzebenenabstand. Das drückt sich auch quantitativ in der Formel aus, die den Netzebenenabstand (D) als Funktion der Kantenlängen (ABC) und -winkel ($\alpha\beta\gamma$) des Elementarkörpers, sowie der kristallographischen Indizes (hkl) der Ebene angibt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{D^2} = k_1 h^2 + k_2 k^2 + k_3 l^2 + k_{12} hk + \\ + k_{13} hl + k_{23} kl,\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

worin die k_1, k_2, k_3, k_{12}, k_{13}, k_{23} einfache geometrische Ausdrücke von A, B, C, α, β, γ sind.

Neben der Beziehung (1) brauchen wir zur Gitterbestimmung noch das bereits erwähnte „Reflexionsgesetz" der Röntgenstrahlen. Dieses ist eine von W. H. und W. L. Bragg angegebene Form der Laueschen Interferenzgleichung, die besagt, daß die abgebeugten Röntgenstrahlen so verlaufen, als würden sie von den Netzebenen des Kristalles reflektiert. Und zwar erfolgt diese scheinbare Reflexion im einfarbigen Lichte an jeder Ebene nur unter einigen wenigen bestimmten Einfallswinkeln (γ_1, γ_2 ...), die von der Wellenlänge (λ) und vom Netzebenenabstand (D) der Ebene nach der Formel abhängen:

$$\gamma_n = \arc \sin \frac{n'\lambda}{2D} \quad (n' = \text{ganze Zahl}). \quad (2)$$

Insbesondere gilt für einfache Gitter, daß der kleinste Winkel (γ_1), unter dem Reflexion erfolgt, bei $n' = 1$ liegt:

$$\gamma_1 = \arc \sin \frac{\lambda}{2D}. \quad (2a)$$

Die Bestimmung eines einfachen Gitters vollzieht sich hiernach recht einfach. Die „Strukturbestimmung" besteht hier lediglich in der Bestimmung der Länge der Elementarkörperkanten A, B, C. Setzen wir α, β, γ und $a:b:c$ $(=A:B:C)$ als kristallographisch bekannt voraus, so genügt offenbar die Bestimmung des D-Wertes einer Ebene (mit bekanntem hkl), um aus Gleichung (1) die gewünschten Längen A, B und C zu berechnen.

Den Wert von D für eine Kristallebene erhält man aber nach (2a) aus einer einzigen Messung, indem man den kleinsten Winkel (γ_1) aufsucht, unter dem eine bekannte Wellenlänge (λ) reflektiert wird.

Eine große Schwierigkeit entsteht nun allerdings durch den Umstand, daß es keine Kristalle gibt, die nur aus einem einfachen Gitter bestehen. Zu den Grundlagen der Strukturbestimmung gehört daher auch noch eine Diskussion der Verwicklungen, die durch Superposition mehrerer einfacher Gitter zu zusammengesetzten Gittern entstehen.

Eine besondere Art zusammengesetzter Gitter, die bei Strukturbestimmungen auf eigene Weise zu behandeln ist, wird durch das Schema in Fig. 6 veranschaulicht. Man sieht dort zwei

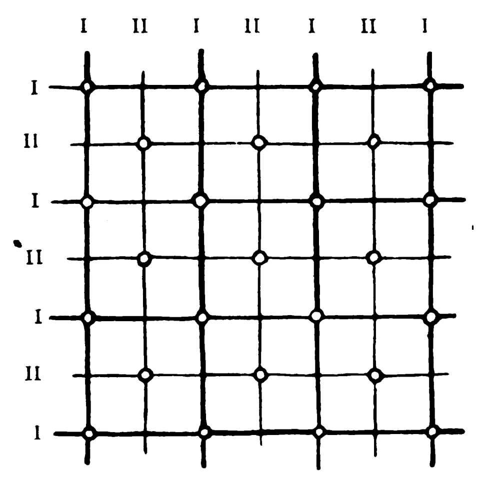


Fig. 6. Zwei einfache Gitter (von der in Fig. 5 gezeigten Art) zu einem Translationsgitter zusammengelegt.

einfache quadratischer Gitter (I und II), deren Punkte mit gleichen Atomen belegt sind, derart ineinandergestellt, daß die Atome des einen Gitters in die Flächenmitten der anderen fallen. Das Charakteristische dieser Art zusammengesetzter Gitter (deren Vorkommen natürlich auf chemische Elemente beschränkt ist) besteht darin, daß jedes Atom völlig gleichartig von den übrigen umgeben ist und man nicht erkennen kann, ob es ursprünglich dem Gitter I oder dem Gitter II angehört hat.

Es ist also hier, ebenso wie im einfachen Gitter, die Verbindungslinie beliebiger Atome eine Identitätsperiode und es sind daher diese zusammengesetzten Gitter, ebenso wie die einfachen Gitter, Translationsgitter.

Es ist klar, daß man nur eine definierte Anzahl von Kombinationen einfacher Gitter zu derartigen „zusammengesetzten Translationsgittern" bilden kann. In der Tat ist von Bravais festgestellt worden, daß es nur folgende sechs Gitter dieser Art gibt:

das kubisch raumzentrierte,
das kubisch allseitig flächenzentrierte,
das tetragonal raumzentrierte,
das rhombisch raumzentrierte,
das rhombisch einseitig flächenzentrierte,
das rhombisch allseitig flächenzentrierte.

In den zusammengesetzten Translationsgittern sehen wir den Fall vor uns (dessen Existenz schon vorhin angedeutet wurde), daß die „dritte Definition" des Elementarkörpers mit der obersten „ersten Definition" in Widerspruch gerät und damit ihre Anwendbarkeit verliert. Man überzeugt sich nämlich leicht, daß hier die kürzesten Identitätsperioden nicht in Richtung der Kristallachsen liegen, sondern die Eckpunkte des Elementarkörpers mit den in den Flächen- bzw. Raummitten gelegenen Atomen verbinden. Die Kanten des Elementarkörpers sind also hier nicht kürzeste, sondern zweitkürzeste Identitätsperioden. Diese Beziehung (die auch für Gitter gültig ist, die durch Ineinanderstellung mehrerer zusammengesetzter Translationsgitter aufgebaut sind) spielt besonders bei Verwendung der „Schichtlinienbeziehung" eine Rolle (s. w. u.).

Wie kann man nun Gitter anders als zu Translationsgittern ineinanderstellen? Offenbar hat man da größere Freiheit, aber doch auch wieder gewisse Einschränkungen. Das Wesen derselben haben wir schon vorhin bei der Fig. 2 erkannt. Sie besteht in der Notwendigkeit, die Eckpunkte der einfachen Gitteratome so anzuordnen, daß der Elementarkörper die Symmetrie erreicht, den der Gesamtkristall besitzen soll.

Ein Rückblick auf das Schema Fig. 2 läßt auch erkennen, daß diese Notwendigkeit einen Zusammenhang schafft zwischen:

1. Grad der zu erreichenden Symmetrie;
2. Anzahl (und Belegungsart) der einfachen Gitter, die man ineinanderstellt (= Anzahl und Art der Atome im Elementarkörper);
3. Lage der Gittereckpunkte (Atome) im Elementarkörper.

Zum Beispiel: In der ebenen Figur kann man die volle Würfelsymmetrie (Fig. 3) nur erreichen, wenn die Anzahl zu kombinierender einfacher Gitter, von einer bestimmten Belegungsart, 1, 2, 4 oder 8 beträgt. Im ersten Fall hat man den Eckpunkt oder den Mittelpunkt zu belegen. Im zweiten den Eckpunkt und den Mittelpunkt. Im dritten müssen die Atome entweder auf den Diagonalen oder auf den Halbierungslinien liegen, und zwar jedenfalls alle im gleichen Abstand von dem Mittelpunkt. Im vierten Fall ist die Lage eines Atomes frei wählbar, die Lage der übrigen dann (im allgemeinen) durch die Symmetrie vorgeschrieben.

Ähnliches gilt in jedem Falle: Zahl und Stellung der einfachen Gitter, die man superponiert, müssen der zu erzielenden Gesamtsymmetrie Rechnung tragen. Durch die Schöpfung von Sohnke und Schönfließ besitzen wir heute in der Raumgruppenlehre ein fertiges Gebäude der dabei maßgebenden Beziehungen. Diese Lehre legt 230 prinzipiell verschiedene Arten fest, nach denen einfache Gitter ineinandergestellt werden können, die 230 „Raumgruppen". Jede Raumgruppe umfaßt gewisse Symmetrieforderungen, deren Einhaltung den Elementarkörper zum Aufbau einer bestimmten Kristallklasse befähigen.

Im Rahmen dieser Forderungen sind allerdings noch gewisse Freiheiten vorhanden, die noch durch zusätzliche Parameter festgelegt werden können. Auch Fig. 4 gibt dafür ein Beispiel, denn man sieht, daß es zur Wahrung der quadratischen Symmetrie zwar notwendig ist, daß die vier mit der Atomart 3 belegten Gitter mit ihren Eckpunkten auf den Diagonalen (oder den Halbierenden) gleich weit von der Flächenmitte liegen, aber diese Entfernung selbst bleibt noch als Zusatzparameter unbestimmt.

Um also eine Struktur zu kennen, müssen wir folgendes wissen:

1. Abmessungen des einfachen Gitters (Elementarkörpergröße);
2. Anzahl der ineinandergestellten einfachen Gitter und Art der Atome in ihren Eckpunkten (Zahl und Art der Atome im Elementarkörper);
3. Raumgruppe, insbesondere, ob etwa zusammengesetzte Translationsgitter (Raum- oder Flächenzentrierungen) vorliegen;
4. zusätzliche Parameter.

Der letzte Punkt kommt allerdings nicht immer in Betracht, da bei einfachen Körpern nach Festlegung der Punkte 1—3 keine Parameter mehr frei bleiben. Wir können auch daher die Bestimmungsweise dieser Parameter zur Kürzung der Darstellung hier beiseite lassen, ohne daß wesentlicher Mangel entsteht; umso eher, da die neuere Entwicklung, über die wir zu berichten haben, keinen Beitrag zu diesem Punkte lieferte. Wir werden uns also lediglich

mit der Bestimmung der Abmessungen, der Zusammensetzung und der Symmetrie des Elementarkörpers zu beschäftigen haben. Als Grundlage dienen dabei wieder die Beziehungen (1) und (2), die den Netzebenenabstand aus Gittergrößen, beziehungsweise den Gleitwinkel der reflektierten Röntgenstrahlung aus dem Netzebenenabstand angeben.

Bei Anwendung dieser Gleichungen zeigt sich allerdings, daß die Sachlage dem einfachen Gitter gegenüber stark verändert ist: Um dies zu sehen, wählt man von den einfachen Gittern, aus denen ein zusammengesetztes besteht, ein beliebiges als Urgitter aus, und denkt sich die anderen als in dieses hineingestellt. Man findet dann, daß die Atome der hineingestellten Gitter neue Netzebenen bilden, die sich zwischen die Netzebenen des Urgitters hineinschieben. So z. B. auch in den Fig. 2 (bzw. 4) und 6, wo zwischen den vertikalen Netzgeraden des als Urgitter aufgefaßten Gitters der Atome I die neuen parallelen Netzgeraden der hineingestellten Gitter vorhanden sind. Um die Gültigkeit der Gleichung (1) zu bewahren, muß man also von diesen neuentstandenen Zwischenebenen absehen und D auch weiterhin ausdrücklich auf die Netzebenen eines einfachen Gitters beziehen.

Auch für die Reflexionsbeziehung ergibt sich Neues: Die Gleichung 2a wird für zusammengesetzte Gitter ungültig. Es gilt hier:

$$\gamma_1 = \arc\sin \frac{\lambda}{2 D_r}, \qquad (2\text{b})$$

wo D_r (Röntgenperiode), der Abstand gleichbelasteter Ebenen ist, also solcher, dessen Flächeneinheit gleiche Masse trägt. Denkt man sich z. B. in halber Entfernung zwischen den Netzebenen des Urgitters durch Hineinstellung neuer Gitter eine gleichbelastete Zwischenebene hineingeschoben, so würde

$$D_r = \frac{D}{2}$$

werden, und somit der Ausdruck 2b wesentlich von 2a abweichen. Dieser spezielle Fall wäre gerade in Figur 6 realisiert. Die vertikalen Zwischenebenen des hineingestellten Gitters haben dieselbe Belastung, wie jene des Urgitters und halbieren deren Periode.

In solchem Falle sagt man, daß die fragliche Ebene in 1. Ordnung nicht reflektiert, weil die 1. Ordnung durch die Zwischenebene ausgelöscht ist, sie reflektiert nur in 2. Ordnung.

Ebenso, wie die 1. Ordnung kann auch die 2. Ordnung usw. durch Zwischenebenen ausgelöscht sein. Es gilt dann eben

$$D_r = \frac{D}{n},$$

wo n eine ganze Zahl ist, wodurch besagt wird, daß die ersten n-Ordnungen der Reflexion (durch $n-1$ Zwischenebenen) ausgelöscht sind.

Daraus folgt aber, daß die Abmessungen des Elementarkörpers durch eine einzige Reflexionsmessung nun nicht mehr gegeben sind. Vielmehr erhalten wir nur einen ganzzahligen Bruchteil dieser Abmessungen, wo die ganze Zahl im Nenner die Ordnung der gemessenen Reflexion bedeutet. Nur wenn man die Ordnungszahl der Reflexion erkennen könnte, wären diese Abmessungen gegeben.

Aber die Kenntnis dieser Zahl ist nicht leicht zu erlangen, denn sie setzt nicht weniger voraus, als ein Bekanntsein der Art, wie die verschiedenen einfachen Gitter ineinandergestellt sind, also des wichtigsten Grundzuges der zu bestimmenden Struktur selbst.

Man umgeht diese Schwierigkeit auf die Weise, daß man eine Reihe von Röntgenperioden (D_r) bestimmt und die nD_r-Werte an Stelle von D in (1) einsetzt. Jede solche Operation liefert einen ganzzahligen Bruchteil

$$\frac{A}{n} (= A_n), \; \frac{B}{n} (= B_n), \; \frac{C}{n} (= C_n)$$

der Achsen und man kann die kleinsten ABC-Werte, aus denen sich die Größen A_n, B_n, C_n als ganzzahlige Bruchteile ableiten lassen, als Kanten des Elementarkörpers betrachten.

Ist man so zu den Abmessungen des Elementarkörpers gelangt, so ist auch dessen Volum und Gewicht gegeben und es bestimmt sich auch leicht Zahl und Art der in ihm vorhandenen Atome. Z. B. muß ein Kristall, der sich aus den Elementen R, S, T nach der Formel $R_l S_m T_n$ zusammensetzt, im Elementarkörper die Atome RST im Verhältnis $l:m:n$ enthalten, also mindestens l Atome R, m Atome S und n Atome T. Die Belegung des Elementarkörpers gibt gleichzeitig Anzahl und Belegungsart der im Kristall ineinandergestellten Einfachgitter an.

So gewinnt man das 1. und 2. Kennzeichen der Kristallstruktur: Abmessung und Zusammensetzung des Elementarkörpers.

Zur Bestimmung des 3. Kennzeichens, nämlich der Raumgruppe, berechnet man aus den nunmehr bekannten ABC mit Hilfe von (1) die D-Werte der einzelnen, durch je ein Indizentriplet (hkl) charakterisierten Ebenen und schreibt zu jedem hkl das entsprechende $\frac{D_r}{D} = n$ hinzu. Diese Zusammenstellung charakterisiert, wie P. Niggli gezeigt hat, die vorhandene Raumgruppe. In seinen Tabellen[1]) kann man direkt

1) P. Niggli, Geometrische Kristallographie d. Diskontinuums. Verlag Gebr. Borntraeger 1919.

die Raumgruppe nachschlagen, die einer bestimmten Zuordnung der n-Werte zu den hkl-Triplets entspricht.

Es läßt sich also im Prinzip ein bestimmter Weg angeben, der auf Grund gemessener Gleitwinkel (bzw. Röntgenperioden) zu den wichtigsten Kennzeichen der Kristallstruktur führt. Die Sicherheit dieses Weges ist umso größer, je mehr Röntgenperioden gemessen werden, stets kann aber das Ergebnis nur dann richtig sein, wenn die Indizes der reflektierenden Ebenen richtig bestimmt worden sind.

Die einzelnen experimentellen Verfahren erfüllen diese Voraussetzungen in verschiedenem Maße:

Man kann die Ebenen einzeln reflektieren lassen, wie es W. H. und W. L. Bragg mit ihrer Drehkristallmethode tun, bzw. Seemann mit dem Röntgenspektrographen, oder man kann nach Debye und Scherrer alle Netzebenen gleichzeitig zur Reflexion bringen, indem man die Substanz in Pulverform verwendet.

Das erstere Vorgehen hat nebst seiner technischen Schwierigkeit den Nachteil, daß man nur wenige als Kristallflächen gut ausgebildete Netzebenen untersuchen kann, das letztere die Schattenseite, daß man von vornherein nicht weiß, zu welchen Netzebenen die einzelnen Reflexionen gehören und deren Indizierung erst durch ein mehr oder weniger sicheres Verfahren herausfinden muß. Ihr Vorteil ist unübertreffliche Einfacheit und weite Anwendbarkeit.

Eine Mittelstellung zwischen Bragg- und Debye-Verfahren bildet die Drehkristallmethode, wie sie von Schiebold (nach Vorarbeiten von Seemann) angewendet worden ist. Durch Drehen des Kristalls im monochromatischen Lichte gelangt die Mehrzahl seiner Netzebenen nacheinander zur Reflexion und erzeugen einen Eindruck auf der Platte, dessen Lage neben dem Glanzwinkel auch noch die Stellung der Ebene zur Drehachse angibt. Das letztere Moment erleichtert sehr die Auffindung der kristallographischen Indizes der reflektierenden Ebene.

Eine neue Art Drehkristallmethode ist kürzlich von Clark und Duane[1]) angegeben worden. Sie ermöglicht ebenfalls Gleitwinkel und Lage der reflektierenden Netzebene gleichzeitig zu bestimmen.

All diese Methoden haben prinzipiell das Gemeinsame, daß sie möglichst viele Röntgenperioden zu messen und eine möglichst sichere Indizierung der reflektierenden Ebenen zu erlangen suchen. Die Serie der zusammengehörigen (hkl) und D_r-Werte, die man so gewinnt, bildet dann stets den Ausgangspunkt der Strukturbestimmung, wobei man sich von dem vorhin erörterten Gedankengang leiten läßt.

1) J. Optical. Soc. of Am. 7, 455, 1923.

Schichtlinienbeziehung.

Etwas anders geht man vor, indem man bei Auswertung von Drehdiagrammen, Gleitwinkel und Röntgenperioden zunächst beiseite läßt und statt dieser die von Polanyi und Weissenberg[1]) angegebene Beziehung verwendet, die man aus Fig. 7 ablesen kann.

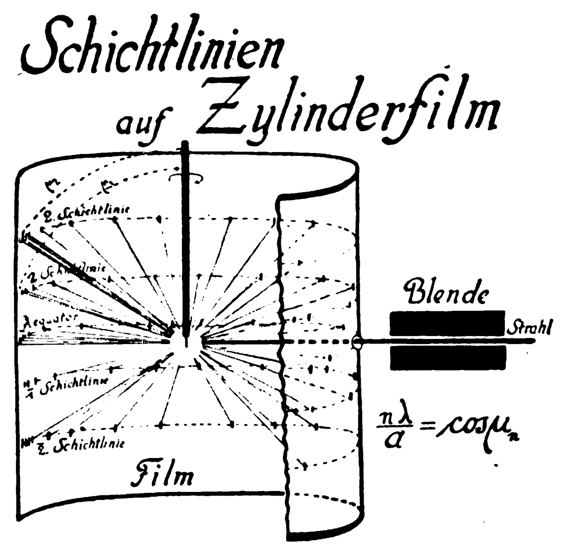


Fig. 7.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl fällt hier auf einen kleinen Kristall, der sich in drehender Bewegung um eine vertikal zur Strahlrichtung gestellten Achse befindet. Der Kristall ist so montiert, daß die Achse in Richtung einer Kristallkante fällt oder zumindest in eine rationale Kristallrichtung, also eine mögliche Kante. Während der Expositionsdauer läßt man einoder mehrmal herumlaufen.

Die Figur zeigt den Gang der Gesamtheit der Interferenzstrahlen, die von dem Kristall während der einfachen Umdrehung ausgehen. Man erkennt, daß sie alle auf wenigen Kegelmänteln liegen, so daß Kegel- und Drehachse zusammenfallen. Dabei besteht die Beziehung, daß der halbe Öffnungswinkel des n-ten Kegels

$$\mu_n = \arc\cos \frac{n\lambda}{a} \qquad (3)$$

beträgt, worin a der Identitätsabstand auf der Kante ist, um die gedreht wurde[2]).

1) M. Polanyi, Die Naturw. 9, 85, 1921; Derselbe u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. 9, 123, 1921.

2) Diese Beziehung wurde zuerst mit Hilfe des Braggschen Reflexionsgesetzes abgeleitet. P. P. Ewald zeigt in seinem Buche (Kristalle und Röntgenstrahlen,

Die Schichtlinien genannten Linien, in denen die Strahlenkegel den Film oder die Platte treffen, sind bei Verwendung einer zylindrischen Kammer, wie es die Fig. 7 andeutet, Kreise, die bei ebener Entfaltung des Films zu Geraden werden. Bei Plattenaufnahmen erhält man die Linien als Hyperbelschar. Es ist klar, daß die Ausmessung des Abstandes der Schichtlinien zur Bestimmung der μ-Winkel und damit zur Feststellung des Identitätsabstandes a in Richtung der Drehachse führt.

Man hat es demnach auch in der Hand, die Identitätsperioden in Richtung der Kristallachsen, also die Kanten (A, B, C) des Elementarkörpers, direkt auszumessen: Man nimmt hierzu das Schichtliniendiagramm bei Drehung um eine Kristallachse auf und erhält die Länge der einen Elementarkörperkante. Die beiden anderen Kanten ergeben sich nun aus dem Achsenverhältnis.

Allerdings wird man sich auf das kristallographische Achsenverhältnis, das ja streng genommen nur bis auf ganzzahlige Vielfache feststeht, nicht verlassen. Besser ist es, man macht zwei weitere Aufnahmen mit den beiden anderen Kristallachsen als Drehachsen, und mißt so auch die zweite und dritte Kante des Elementarkörpers direkt aus.

Auch das dritte Kennzeichen, nämlich die Raumgruppe, kann man nach Weißenberg bis zu gewissem Grade aus Schichtlinienmessungen erschließen. Es läßt sich feststellen, ob zusammengesetzte Translationsgitter vorliegen und gegebenenfalls deren Art (ob flächen- oder raumzentriert) bestimmen.

Man geht dabei davon aus, daß es bei zusammengesetzten Translationsgittern in Richtung der Flächen bzw. Raumdiagonalen Identitätsperioden gibt, die kürzer sind als die Elementarkörperkanten. Ihre Länge ergibt sich aus diesen Kanten einfach

für Flächenzentrierung zu

$$\frac{1}{2}\sqrt{a^2+b^2} \text{ (bzw. } \frac{1}{2}\sqrt{a^2+c^2} \text{ oder } \frac{1}{2}\sqrt{b^2+c^2}),$$

für Raumzentrierung zu

$$\frac{1}{2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}.$$

Man hat also den Kristall in Richtung der Diagonale des Elementarkörpers sowie seiner Seitenflächen auf die Drehachse zu montieren, das Diagramm aufzunehmen und festzustellen, ob die Identitätsperioden in halbem oder in ganzem Betrage auftreten. Im ersten Fall liegt Zentrierung vor, deren Art ebenfalls klar liegt.

Weiter gelangt man bei alleiniger Berücksichtigung der Schichtlinien allerdings nicht. Zur genaueren Raumgruppenbestimmung muß man auf die einzelnen Reflexionen eingehen, die Röntgenperioden und Indizierung der einzelnen Ebenen feststellen und das Ergebnis vom Standpunkt der Nigglischen Tabellen diskutieren.

Der Gleitwinkel einer jeden Ebene ergibt sich elementargeometrisch aus der Lage ihrer Reflexion auf dem Film oder der Platte. Die Auffindung der Indizes hkl wird durch die Regel vereinfacht, daß entlang einer Schichtlinie der auf die Drehachse bezogene Index konstant und gleich der Ordnungszahl der Schichtlinie ist[1]).

Dreht man also z. B. um die C-Achse, so ist für alle Ebenen, die auf die erste Schichtlinie reflektieren, $l = 1$, für jene, die auf die zweite reflektieren, $l = 2$, usw. (Die Ebenen mit $l = 0$ reflektieren auf den Äquator.)

Indem man dieselbe (durch ihren Gleitwinkel charakterisierte) Reflexion auf einem zweiten Drehdiagramm aufsucht, findet man einen 2. Index, aus der Lage der Ebene zur Drehachse (die man ebenfalls dem Diagramm entnehmen kann) ergibt sich dann der 3. Index.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Vorteil bei Verwendung der Schichtlinienbeziehung darin liegt, daß man, ohne die einzelnen Reflexionen zu indizieren, die Kanten des Elementarkörpers direkt ausmißt, und etwaige Raum- oder Flächenzentrierung nachweist.

Auf diese Weise kann man auch die sehr zahlreichen Körper mit schwierigen Strukturen (große Elementarkörper, niedrige Symmetrie) der Messung zugänglich machen. In Fig. 8 u. 9 (Tafel VIII) sind Drehdiagramme solcher Körper (eines Zeolithen und eines organischen Stoffes) zu sehen. Zufolge der komplizierten Struktur liegen die zahlreichen Linien dicht aneinander und sind schwer zu identifizieren. Die Schichtlinien heben sich dagegen auch hier klar ab und liefern durch ihren deutlich erkennbaren Abstand ein Maß für den Identitätsabstand in Richtung der Drehachse[2]).

S. 268, J. Springer 1923), daß man sofort zu ihr gelangt, indem man sich das Kristallgitter aus linearen Gittern zusammengesetzt denkt. Die von linearen Gittern ausgehenden Interferenzmaxima liegen auf Kegelmänteln, die das Gitter zur Achse haben und deren Öffnungswinkel μ die Beziehung (3) erfüllen.

1) Diese Beziehung ist bereits in den von E. Schiebold geleiteten Dissertationen von L. Berndt, H. Espig und L. Kulaszewski enthalten, die im Herbst 1920 der Sächs. Akad. d. Wiss. im Manuskript vorgelegt wurden. In die 1921 gedruckten Auszüge ist sie nicht aufgenommen worden.

2) Vgl. auch:
H. Mark u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. **16**, 1; **17**, 301; **17**, 347, 1923 (Strukturbestimmung von Harnstoff, Zinntetrajodid, Pentaerythrit, Triphenylmethan, Verwendung der Schichtlinienbeziehung zur Bestimmung von Raum- und Flächenzentrierungen, graphische Aus-

Die Schichtlinien ermöglichen es, auch in solchen Fällen, wenigstens die Identitätsperioden in Richtung der Kanten zu bestimmen, womit sich die Möglichkeit systematischer Elementarkörpermessungen als Weiterführung der kristallographischen Ausmessung und Vorbereitung zur vollständigen Strukturbestimmung ergibt.

Das Röntgenogramm der Fig. 8 verdanke ich Herrn Dr. J. Böhm, jenes der Fig. 9, Herrn Dr. H. Mark. Beiden Herrn sei hier nochmals bestens gedankt.

wertungsmethode). H. Mark u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie 1923, 364. H. Mark u. M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. 18, 73, 1923 (Bestimmung des Gitters, der Gleitrichtungen u. Gleitebenen des weißen Zinns). H. W. Gonell u. H. Mark, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1923 (Struktur des Hexamethylentetramins).

W. Wien (München), Über Kanalstrahlen.

Die Strahlen der positiven Elektrizität, welche im Gegensatz zu den bewegten negativ geladenen Elektronen, die wir in den Kathodenstrahlen vor uns haben, immer schnell bewegte chemische Atome sind, haben sich als eines der wichtigsten Hilfsmittel für die Atomforschung erwiesen. Der Name Kanalstrahlen, den sie tragen, ist ihnen nach rein äußerlichen Entstehungsbedingungen beigelegt und geeignet, nicht ihr Wesen zu bezeichnen, sondern unrichtige Gedankenverbindungen zu veranlassen. Die Durchbohrungen der Kathode, die „Kanäle", durch die sie hindurchgehen und jenseits der Strombahn der Elektrizität in verdünntem Gase, als ungestörte Strahlen der positiven Elektrizität auftreten, sind auch jetzt noch die üblichen Quellen für die Erzeugung dieser Strahlen. Läßt man sie durch einen engen Spalt in einen Raum von sehr niedrigem Gasdruck eintreten, so haben wir hier die Materie in einem sonst nicht erreichbaren Zustand der Verdünnung vor uns, in welchem die Atome äußeren Störungen kaum mehr unterworfen sind und ihr Verhalten nur durch ihre inneren Vorgänge bestimmen.

Schon vor einem Vierteljahrhundert habe ich unter damals noch recht unvollkommene Versuchsbedingungen nachweisen können, daß sich die Kanalstrahlen elektrisch und magnetisch ablenken lassen, und daß sich aus diesen Ablenkungen die Geschwindigkeit der bewegten Teilchen und das Verhältnis der elektrischen Ladung zu ihrer Masse, die spezifische Ladung, bestimmen lassen. Für Strahlen, die in einer mit Wasserstoff oder Sauerstoff gefüllten Röhre auftraten, ergab sich für die spezifische Ladung derselbe Zahlenwert, der aus der Elektrolyse für die entsprechenden Ionen bekannt war, sodaß der Schluß gezogen werden konnte, daß die Kanalstrahlen die schnell bewegten Ionen, die elektrisch geladenen Atome des Gases sind.

Bei diesen Beobachtungen wurde auch gefunden, daß neben den positiv geladenen Atomen auch negative Ionen vorkamen, ein zunächst sehr auffallendes Ergebnis, das erst später durch die Auffindung der Umladungsvorgänge geklärt werden konnte.

Die Messung der spezifischen Ladung hat später in England, besonders durch Aston eine wesentliche Verfeinerung erfahren, durch die es ihm gelang, so genaue Bestimmungen des Atomgewichts auszuführen, daß eine große Zahl der chemischen Elemente in ihre Bestandteile, die sogenannten Isotopen, zerlegt wurde, die chemisch nicht unterscheidbar, sich durch verschiedenes Atomgewicht unterscheiden. Die Möglichkeit, so genaue Messungen auszuführen, gelang zunächst durch Ablenkung der Kanalstrahlen in Räumen höchster Gasverdünnung, dann aber durch eine Kompensationsmethode, durch welche die, durch verschiedene Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen, bedingte, ungleichmäßige Ablenkung des Strahlenbündels verringert wurde. Bei der gewöhnlichen Erzeugungsart der Kanalstrahlen, bei der der elektrische Strom durch ein verdünntes Gas fließt, ist es nicht möglich zu verhindern, daß Kanalstrahlen verschiedener Geschwindigkeit auftreten. Aston lenkte nun das feine, aus einem engen Spalt tretende Strahlenbündel magnetisch und elektrisch nacheinander in entgegengesetzten Richtungen ab und erreichte hierdurch, daß ein Strahl geringerer Geschwindigkeit, der elektrisch stärker abgelenkt wird als ein schnellerer, durch das folgende Magnetfeld nun auch wieder stärker zurückgelenkt wurde. Allerdings ist eine vollständige Kompensation nicht möglich, weil die magnetische Ablenkung umgekehrt proportional der Geschwindigkeit, die elektrische aber dem Quadrat der Geschwindigkeit ist. Mit dieser Versuchsanordnung, die Aston den Massenspektrographen nennt, weil die abgelenkten Kanalstrahlen auf einer photographischen Platte für die einzelnen Atomgewichte Linien erzeugen, die den Spektrallinien eines Spektrums ähnlich, wenn auch weniger fein sind, konnte er die Isotopen einer ganzen Reihe von chemischen Elementen bestimmen.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die in der kugelförmigen Entladungsröhre erzeugten Kanalstrahlen treten durch die durchlöcherte Kathode K, gehen durch den engen Spalt S und treten dann in einen Raum, der mit den modernen, von Gaede geschaffenen Pumpen auf der höchsten Luftverdünnung gehalten wird. Die Strahlen gehen dann durch das ablenkende

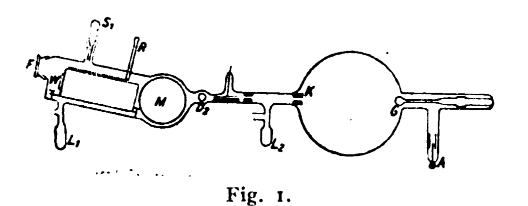


Fig. 1.

elektrische Feld C, das sie nach der einen Seite, weiter durch das magnetische Feld M, das sie nach der entgegengesetzten ablenkt und fallen dann auf die photographische Platte zwischen W und R. Fig. 2 zeigt den Spalt S und das ablenkende Feld C genauer. In

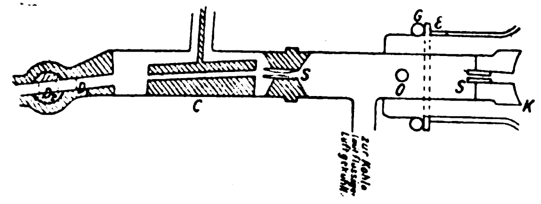


Fig. 2.

Fig. 3 ist eine Astonsche Aufnahme zu sehen, auf der die Zahlen die Atomgewichte der Elemente bezeichnen. Während Aston nun bisher, abgesehen von dem kleinen Unterschied zwischen Wasserstoff und Helium, immer ganze Zahlen für die Atomgewichte fand, was für den Aufbau der Materie aus Helium und Wasserstoff spricht, findet er neuerdings beim Zinn Abweichungen. Man sieht das auf Fig. 3 (Tafel IX), wo die dem Zinn angehörende Isotope 135 nicht in die Mitte zwischen die Xenonisotopen 134 und 136 fällt, sondern nach 134 verschoben ist, ein für die Chemie gewiß bedeutsame Beobachtung. Eine andere Anordnung rührt von Dempster her (Fig. 4). Hier werden die Kanalstrahlen

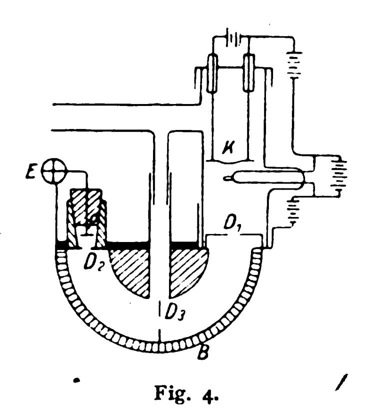


Fig. 4.

in höchster Luftverdünnung durch die ionisierende Wirkung eines glühenden Drahtes erzeugt. Man erhält dann Strahlen von homogener Geschwindigkeit, die durch ein großes Magnetfeld halbkreisförmig gebogen werden. Auseinandergehende Strahlen vereinigen sich an der andern Seite des Halbkreises nahe punktförmig. Mit dieser Anordnung sind die Isotopen des Magnesiums bestimmt.

Das Verhalten der Kanalstrahlen in einem Raum, in welchem noch merkliche Gasreste vorhanden sind, führte zu der Beobachtung der Umladungen.

Der Apparat, mit welchem ich nach meinen frühern qualitativen Beobachtungen, die genauere quantitative Messung durchführen konnte, zeigt Fig. 5. Die aus der Kathode K tretenden Kanalstrahlen gehen durch eine enge Kapillare in eine Röhre, in der durch schnell wirkende Pumpen ein niedriger oder durch Zuströmen eines Gases ein gewünschter höherer Druck erzeugt werden kann. Die Strahlen gehen dann durch zehn hintereinander befindliche Kondensatoren und fallen dann auf eine Thermosäule, durch welche man ihre Stärke messen kann.

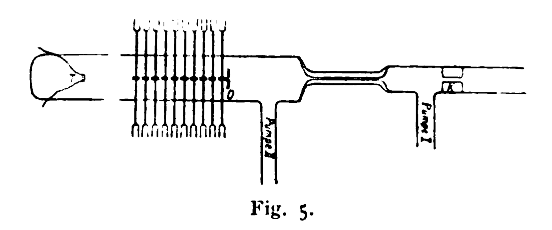


Fig. 5.

Legt man an den ersten Kondensator Spannung, so werden die auf die Thermosäule fallenden Strahlen geschwächt, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Wenn diese erreicht ist, so hat weitere Verstärkung des Feldes im Kondensator keine weitere Schwächung der Kanalstrahlen mehr zur Folge.

Wenn dann jedoch an einen der weiteren Kondensatoren Spannung gelegt wird, so tritt wieder eine Schwächung auf, die um so größer ist, je weiter diese zweite Kondensator vom ersten entfernt ist. Diese Versuche führen zu folgender Deutung. Der Kanalstrahl besteht aus einem bestimmten Teil geladener und einem solchen ungeladener Atome. Ladung des ersten Kondensators bewirkt Herausnehmen der ersteren durch Ablenkung, während die ungeladenen unbeeinflußt weiter gehen. Auf dem weiteren Wege bilden sich aus den ungeladenen Atomen durch Zusammenstöße mit den Atomen und Molekülen des ruhenden Gases wieder geladene Atome, die dann durch den zweiten Kondensator herausgenommen werden und die um so zahlreicher sind, je größer die nach dem ersten Kondensator durchlaufene Wegstrecke ist. Man kann die Messungen auch quantitativ darstellen durch die Einführung der aus der Gastheorie bekannten Größe der freien Weglänge. Es ist

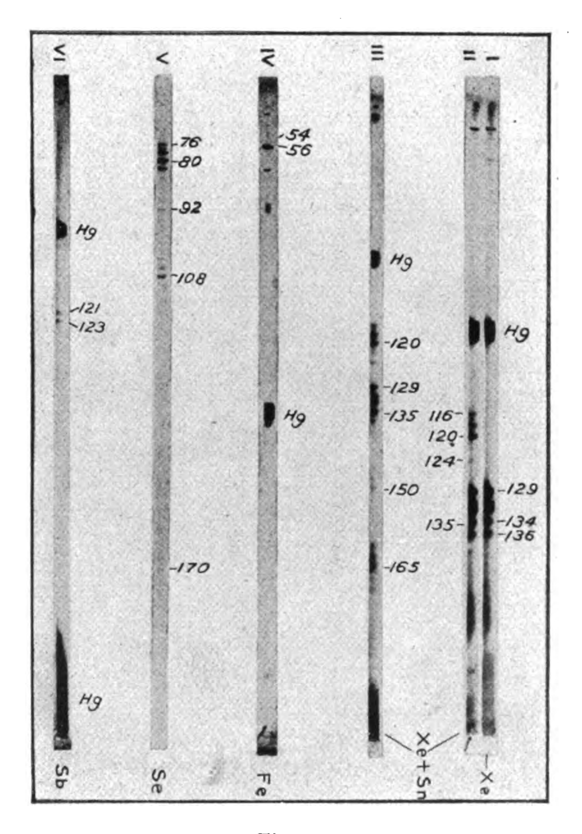

VI
V
IV
III
II
I
-76
-80
-92
-108
-170
-54
-56
Hg
-121
-123
Hg
-120
-129
-135
-150
-165
116-
120-
124-
135-
Hg
-129
-134
-136
Sb
Se
Fe
Xe+Sn
Xe

Fig. 3.

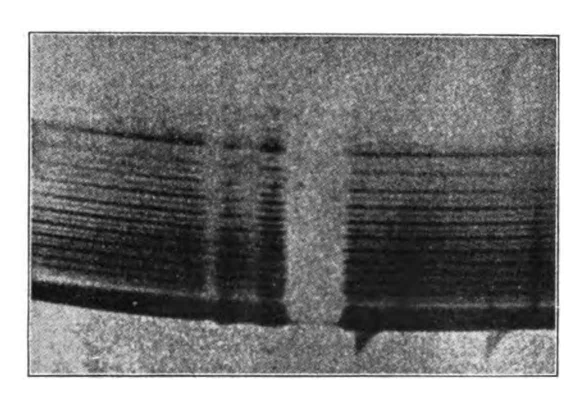


Fig. 10.

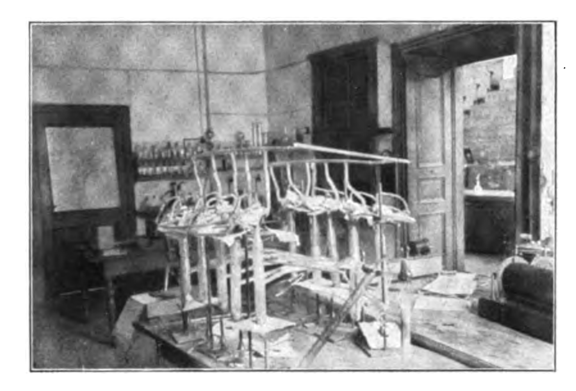


Fig. 11.



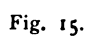


Fig. 15.

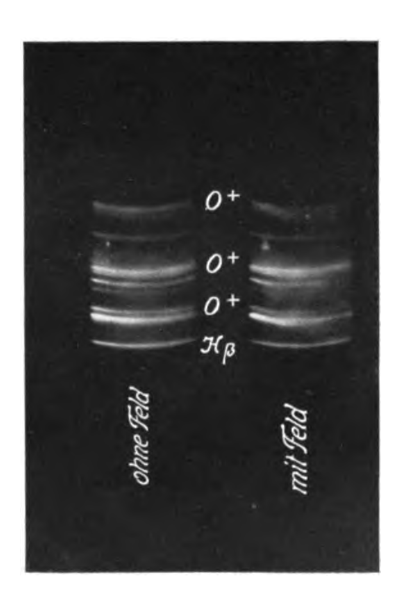


Fig. 16.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

das die Strecke, die ein bewegtes Atom im Mittel zurücklegt, bis es durch Zusammenstoß mit einem ruhenden seinen Ladungszustand ändert. Die freie Weglänge der geladenen Atome ergab sich bei meinen Messungen als erheblich kleiner als die der ungeladenen. Diese Beobachtungen sind nun neuerdings durch Herrn Rüchardt wesentlich verbessert, besonders dadurch, daß er eine Versuchsanordnung benutzte, bei der aus dem Kanalstrahl ein in bezug auf Atomgewicht und Geschwindigkeit homogener Strahl ausgesondert wurde. Den benutzten Apparat zeigt Fig. 6.

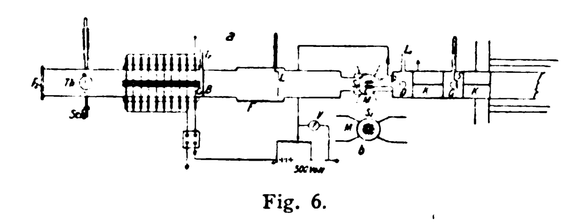


Fig. 6.

Die aus der Kathode K kommenden Strahlen gehen durch den Kondensator S und das an gleichem Ort befindliche Magnetfeld M. An dieser Stelle befindet sich ein Kugelschliff, der gestattet, die weitere Röhre so zu drehen, daß der abgelenkte Strahl gerade durch die zehn Kondensatoren geht und dann auf die Thermosäule Th fällt.

Auf diese Weise läßt sich die freie Weglänge von homogenen Kanalstrahlen bestimmen. Nach diesen Messungen liegen die Verhältnisse zu den Umladungen ziemlich einfach. Es bewährt sich durchaus die Annahme der Zusammenstöße mit den ruhenden Atomen und Molekülen.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der reziproken freien Weglänge L_2 der ungeladenen Atome des Wasserstoffs vom Druck. $\frac{1}{L_2}$ verläuft mit zunehmendem Druck durchaus geradlinig, wie es nach der Annahme der Zusammenstöße der Fall sein muß. Denn in demselben Verhältnis wie der Druck nimmt die Zahl der

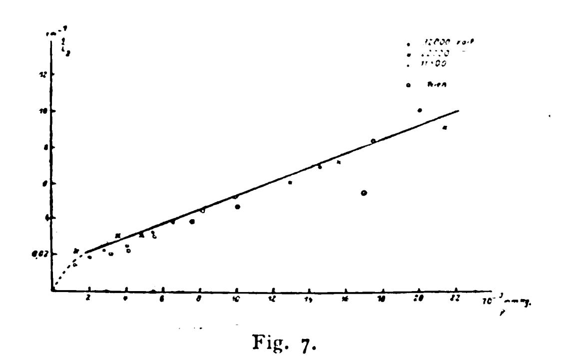


Fig. 7.

ruhenden Moleküle und damit die Zahl der Zusammenstöße zu. Die Abweichung der Kurve in der Nähe des Nullpunktes hat sich so erklärt, daß auch bei Kühlung mit flüssiger Luft durch Dampfentwicklung aus den Kittstellen und Schliffen des Rohrs ein noch merklicher Dampfdruck im Rohr sich herstellt, der an dem Mac Leodschen Manometer nicht gemessen wird, wohl aber noch Umladungen hervorruft.

Während die Abhängigkeit der Umladungen vom Druck ein so einfacher ist, erweist sich der Einfluß der Geschwindigkeit der Strahlen viel verwickelter. Von besonderem Interesse sind die freien Weglängen der positiv geladenen Wasserstoffatome, die nach der Bohrschen Theorie nur aus Kernen positiver Elektrizität bestehen. Die Größe der freien Weglänge läßt sich dann aus der Bedingung bestimmen, daß ein Elektron von dem Kern dann aufgenommen wird, wenn die kinetrische Energie relativ zu ihm kleiner ist als die potentielle.

Bei der Bewegung der Atome in den Kanalstrahlen durch das Gas hindurch bilden sich immer wieder positive und ungeladene Atome, sodaß sich diese gegeneinander ins Gleichgewicht setzen, das durch die freien Weglängen bestimmt wird. Es bilden sich aber auch negativ geladene Atome, deren Zahl bei Wasserstoff wesentlich kleiner ist als die der positiven. Bei Sauerstoff kann die Zahl der negativ geladenen Atome, die der positiven übertreffen, wenn die Atome durch Quecksilberdampf fliegen. Fig. 8 zeigt Beobachtungen magnetisch abgelenkter Strahlen, die mit Hilfe einer durch das Bündel verschobenen Thermosäule gemacht sind. Man erhält bei dieser Verschiebung eine Energiekurve, aus der man die Stelle des Maximums der abgelenkten Strahlen erkennen kann. Die mit + bezeichneten Punkte entsprechen den positiven, Θ den negativen Atomen. Bei Fig. 8a liegt die Kurve der negativen Atome höher, weil hier der Quecksilberdampf nicht beseitigt war. Ebenso bei Fig. 8b. Hier befand sich

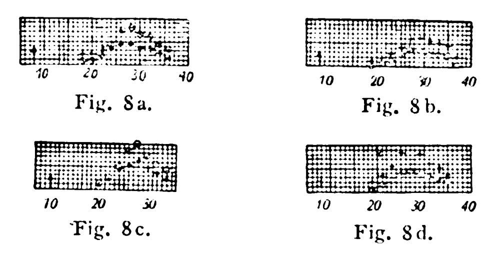


Fig. 8a. Fig. 8b. Fig. 8c. Fig. 8d.

ein Ansatzgefäß in flüssiger Luft, das alle Dämpfe kondensierte mit Ausnahme des Quecksilberdampfs, der aus einem mit Quecksilber gefüllten Gefäß durch den Beobachtungsraum streichen konnte. Bei Fig. 8c und d war auch

der Quecksilberdampf durch Kühlen mit flüssiger Luft beseitigt. Hier liegt nun die Kurve der positiven Atome über der der negativen.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Kanalstrahlen ist die Lichterregung, die bei den Atomen eintritt, wenn sie mit dem ruhenden Gase zusammenstoßen. Daß die bewegten Atome auf ihrem Wege leuchten, ist durch die Auffindung der Dopplerverschiebung der Spektrallinien durch Stark nachgewiesen. Für die Unterscheidung verschobener Linien von unverschobenen hat Rau eine Methode angegeben, die mit größerer Sicherheit erkennen läßt, ob es sich um eine von ruhenden oder von bewegten Teilchen ausgesandte Linie handelt. In der Nachbarschaft des in der Richtung des Pfeiles verlaufenden Kanalstrahls A wird ein Glasstäbchen gebracht, sodaß seine Achse senkrecht zur Richtung des Kanalstrahls steht (Fig. 9).

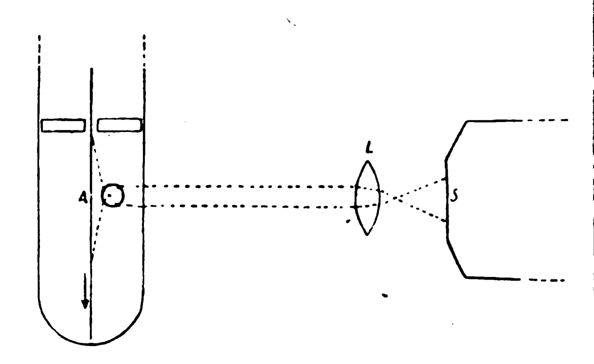


Fig. 9.

Stäbchen und Strahl wird durch die Linie L auf dem Spalt S des Spektrographen abgebildet.

Bei der Strahlenbrechung der Lichtstrahlen in dem Stäbchen kommen nun solche in den Spektrographen, die von verschiedenen Teilen des Kanalstrahls kommen. Ungebrochen durch das Stäbchen geht ein Strahl, der senkrecht auf dem Kanalstrahl steht und die Mitte des Stäbchens durchsetzt. Außerdem gehen aber, wie man aus der Figur sieht, Strahlen in den Spektrographen, die mit der Richtung des Kanalstrahls oder der entgegengesetzten kleine Winkel bilden; diese zeigen Dopplerverschiebungen nach der einen oder der anderen Seite, während der transversal zum Kanalstrahl verlaufende Lichtstrahl keine Verschiebungen zeigt. Die Spektrallinie, die von bewegten Atomen ausgeht, zeigt also keinen geraden Verlauf, sondern einen gekrümmten. Fig. 10 (Tafel X) sieht man am Bandenkopf des Stickstoffbandenspektrums 428 $\mu\mu$ die gekrümmten Teile besonders deutlich, wo sie nach außen gehen, aber auch im Innern der Bande sieht man in dem oberen Teile die Linien gekrümmt. Dieser Teil rührt von den Kanalstrahlen her, die vor der Kathode im Entstehen begriffen sind und Rau hat aus der Tatsache, daß diese Bandenspektren von bewegten Teilchen ausgesandt werden, geschlossen, daß diese geladen sein müssen, da sie sonst nicht durch dies elektrische Feld in Bewegung gesetzt werden könnten.

Mit Hilfe der Kanalstrahlen hat Stark auch seine wichtige Entdeckung der elektrischen Zerlegung der Spektrallinien gemacht. Allerdings dienen die Strahlen nur als experimentelles Hilfsmittel, um die Lichtaussendung in starken elektrischen Feldern zu erzwingen. Die Bewegung der leuchtenden Atome spielt hierbei keine Rolle.

Dies ist aber wieder der Fall bei der elektrodynamischen Aufspaltung der Spektrallinien. Da nach dem elektromagnetischen Grundsatz eine bewegte elektrische Ladung in einem magnetischen Felde eine Kraft hervorruft, die auf die Ladung wie eine elektrische Kraft einwirkt, so muß auch, genau wie in einem elektrischen Felde, eine Aufspaltung der Spektrallinien eintreten.

Fig. 11 (Tafel X) zeigt den von mir benutzen Apparat. Die Kanalstrahlen gehen durch das enge Rohr C zwischen den Polen des Elektromagneten M

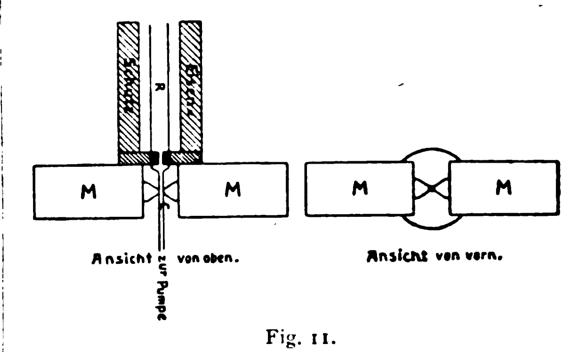


Fig. 11.

hindurch. Ein Pol ist durchbohrt und die durch den einen Magnetschenkel zentral hindurchgehenden Lichtstrahlen fallen auf den Spalt eines Spektrographen, durch den die Veränderung der Spektrallinien untersucht wird. Es zeigte sich, daß bei den Wasserstofflinien, bei denen die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ausreicht, um eine ausreichende Kraft in einem magnetischen Felde von 10000 Gauß hervorzurufen, eine der elektrischen Aufspaltung vollkommen gleiche auftrat. Aus diesem Versuch geht hervor, daß das elektrodynamische Grundgesetz auch für den Vorgang der Lichtaussendung gilt. Das Gesetz läßt sich bekanntlich aus den Maxwellschen Gleichungen mit Hilfe der Relativitätstheorie ableiten. Die spezielle Relativitätstheorie

d. h. die Lorentztransformation, ist so sehr mit der Maxwellschen Theorie verflochten, daß man auch von einer Bestätigung der Relativitätstheorie sprechen kann, obwohl das elektrodynamische Gesetz auch ohne Relativitätstheorie gelten könnte. Denn ein positives Ergebnis des Michelsonschen Versuchs würde der Relativitätstheorie, nicht aber dem elektrodynamischen Gesetz widersprechen.

Mit Hilfe der Kanalstrahlen habe ich auch die Leuchtdauer der Atome messen können. Die durch einen engen kurzen Spalt gehenden Kanalstrahlen treten in einen Raum (Fig. 12) ein, der durch 10 parallel geschaltete Diffusionspumpen (Fig. 13) auf eine möglichst hohe

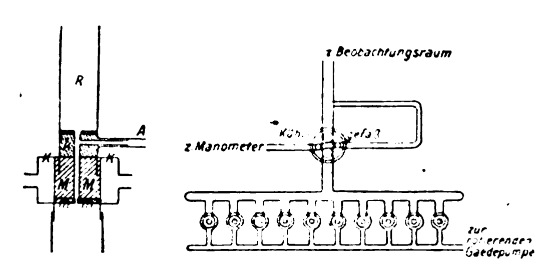


Fig. 13.

Verdünnung ausgepumpt wurde. Die Pumpwirkung ist so stark, daß der Druck in dem Beobachtungsraum nur einige Prozent des Drucks in der Entladungsröhre ausmacht.

Da nun die Lichtaussendung der Kanalstrahlen von den Zusammenstößen mit den Teilen des ruhenden Gases herrührt, so fällt die Lichterregung in genügend hoher Verdünnung praktisch fort und die vor dem Spalt zum Leuchten erregten Atome und Moleküle hören in dem hohen Vakuum allmählich zu leuchten auf. Die Abnahme des Leuchtens auf der Strecke des Strahls zeigt also, in welcher Weise die zeitliche Abnahme der Lichtaussendung des einzelnen Atoms erfolgt.

Die eigentliche Messung erfolgte mit Hilfe der Anordnung Fig. 14. Das Licht eines

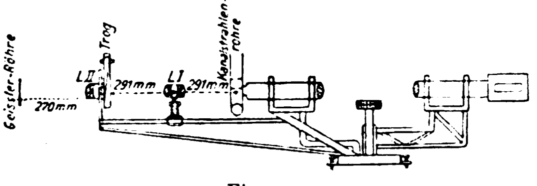


Fig. 14.

kleinen ausgeblendeten Stücks einer mit demselben Gas wie die Kanalstrahlenröhre gefüllten Geißlerröhre wird durch eine Linse *L* II parallel gemacht, geht dann durch einen keilförmigen Trog, der mit einer absorbierenden Flüssigkeit gefüllt ist, und fällt dann auf die Linse *L* I, die von einem unmittelbar vor dem Troge befindlichen Vergleichsspalt ein reelles Bild am Orte der Kanalstrahlen entwirft. Derselbe Ort befindet sich an der Stelle des Spalts des Spektrographen, mit dem die spektrale Zerlegung erfolgt. Durch jede Spektrallinie wird ein Bild des Kanalstrahls und des Vergleichsspalts erzeugt. In letzterem ist die Intensitätsabnahme durch die Absorption in dem keilförmigen Trog bedingt und kann durch Änderung der absorbierenden Flüssigkeit oder des Keilwinkels verändert werden. Es kommt nun darauf an, die Abnahme der Schwärzung des Kanalstrahls auf der photographischen Platte und die des Vergleichsspalts einander gleich zu machen (Fig. 15, Tafel X). Da dies in der Tat möglich war, ist nachgewiesen, daß die Intensität des Kanalstrahls nach dem Exponentialgesetz abnimmt. Aus der räumlichen Abklingungskonstanten ergibt sich mit Hilfe der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen die zeitliche.

Als zeitliche Abklingungkonstanten 2α für die Intensität des von einem Atom ausgesandten Lichts haben sich bisher ergeben:

Wasserstoff	I	II	III
$H\alpha$	$6{,}3 \cdot 10^7$		$5{,}7 \cdot 10^7$
$H\beta$	$6{,}1 \cdot 10^7$	$4{,}35 \cdot 10^7$	$5{,}54 \cdot 10^7$
$H\gamma$	$6{,}0 \cdot 10^7$	$4{,}35 \cdot 10^7$	
Quecksilber			
$\lambda = 435$ ...	$5{,}3 \cdot 10^7$		
Helium $\lambda = 447$	$5{,}5 \cdot 10^7$		
Sauerstoff			
Funkenlinien.	$6{,}5 \cdot 10^7$		
Stickstoff			
Bandenkopf 428	$3{,}2 \cdot 10^7$		

Diese bei sehr verschiedenen Liniengruppen ausgeführten Messungen zeigen, daß die Abklingungskonstanten für diese nahe gleichen Wert haben, der mit dem aus der klassischen Theorie für $H\alpha$ folgenden Zahlenwert übereinstimmt. Nur der Wert für die Bandenköpfe des Stickstoffs weicht ab. Die Quantentheorie faßt die Abklingung bekanntlich anders auf. Nach ihr handelt es sich um die sogenannte Verweilzeit, während der ein zum Leuchten angeregtes Atom noch verharrt, bevor die Lichtaussendung beginnt. Da eine statistisch verteilte Verweilzeit bei verschwindend kurzer Leuchtzeit eine Abnahme des Leuchtens ebenfalls nach der Exponentialfunktion erzielt, ist eine Unterscheidung zwischen klassischer Abklingung und Verweilzeit nicht möglich. Die Vorgänge der Interferenz führen aber dazu, die Leuchtdauer als endlich anzunehmen. Wenn es sowohl eine endliche Verweilzeit wie Abklingungszeit gibt,

so wird sich darüber auch durch Beobachtungen an Kanalstrahlen eine Entscheidung herbeiführen lassen. Wenn nämlich Kanalstrahlen in ein Gas von verschiedenem Druck eintreten, so muß die von den bewegten Atomen ausgesandte Lichtintensität mit zunehmendem Druck zunächst zunehmen, dann ein Minimum erreichen und später wieder abnehmen, wenn es gleichzeitig endliche Verweilzeit und Abklingungszeit gibt. Ist nur eine von beiden vorhanden, so nimmt die Lichtintensität mit dem Druck bis zu einem Grenzwert zu, den sie für unendlichen Druck erreicht. Mit der Anordnung, die für die Messung der Leuchtdauer verwendet wird, kann auch festgestellt werden, ob die Lichtemission von geladenen oder ungeladenen Teilchen erfolgt. Es muß der Kanalstrahl, bevor er in dem hohen Vakuum abgeklungen ist, in ein elektrisches Feld eintreten. Eine Spektrallinie, die von geladenen Atomen ausgesandt wird, erfährt dann eine Ablenkung. Fig. 16 (Tafel X) zeigt, daß die Balmerserie des Wasserstoffs ($H\beta$) nicht abgelenkt wird, während die Funkenlinien des Sauerstoffs abgelenkt werden. In gleicher Weise zeigt sich die Ablenkung einer Reihe von Stickstofflinien und auch der sogenannten negativen Banden, die hiernach vom positiv geladenen Stickstoffmolekül ausgesandt werden. Da die elektrische Ablenkung nur von der Spannung der Entladungsröhre abhängt, läßt sich durch diese Ablenkung nicht entscheiden, ob wir es mit einfach oder mehrfach geladenen Atomen zu tun haben. Dies kann nur durch magnetische Ablenkung festgestellt werden.

J. Zenneck (München), Die Versuche von Hertz und die drahtlose Telegraphie.

Daß man in Bonn von Heinrich Hertz spricht, brauche ich nicht zu begründen: in Bonn hat Hertz zuletzt gewirkt, hier hat ihn ein grausames Geschick in jungen Jahren der Wissenschaft und den Seinen entrissen. Und wenn ich heute in der Stadt der Wissenschaft an der Schwelle des Industriegebiets von der drahtlosen Telegraphie rede, so geschieht es, um die Wechselbeziehungen zwischen Physik und Technik an einem Beispiele zu zeigen, in welchem die Symbiose zwischen beiden so eng war, wie vielleicht auf keinem anderen Gebiet.

Hertz hat seine Versuche über die elektrischen Wellen mit einer Anordnung gemacht, die Sie in Fig. 1 sehen; der Sender bestand aus einem Metalldraht, der in der Mitte durch eine Funkenstrecke B unterbrochen war und der an seinen Enden je einen Metallkörper C bzw. C' als Kapazität trug. Werden die beiden Hälften

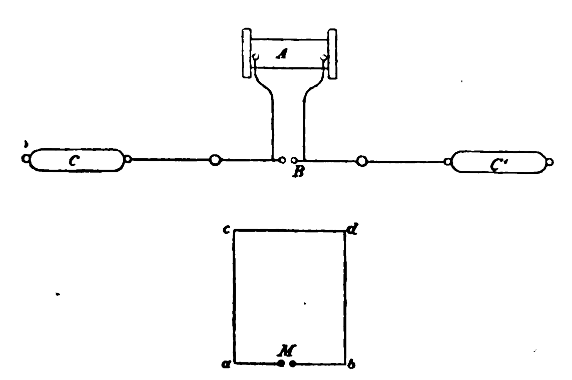


Fig. 1. Aus „Gesammelte Werke", von Heinrich Hertz, Bd. II, S. 43 (J. A. Barth, 1894).

durch einen Induktor A geladen, bis ein Funke an der Funkenstrecke B überschlägt, so entladen sich die beiden Hälften des Senders in Form von elektrischen Schwingungen und der Sender strahlt elektrische Wellen aus. Der Empfänger war ein rechteckiger ($acdb$, Fig. 1) oder kreisförmiger Metalldraht mit einer Unterbrechungsstelle M, an der winzige Fünkchen das Vorhandensein von elektrischen Wellen anzeigten. Die Energie, die dem Sender durch den Funkeninduktor pro Sekunde zugeführt wurde, betrug sicher kein Watt und die Entfernung, auf die Hertz seine Versuche machte, war durch die Länge des Hörsaals von 15 m begrenzt.

Was ist daraus geworden? Fig. 2 [1]) zeigt Ihnen z. B. die Antenne der Telefunken-Großstation

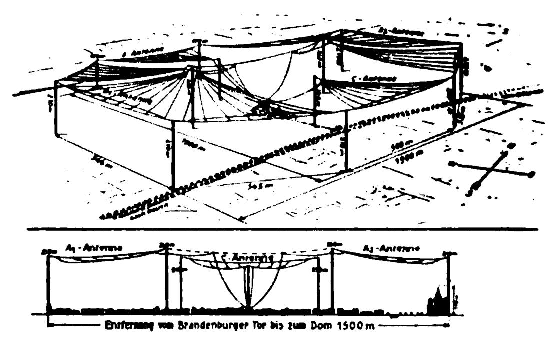


Fig. 2. Antennenanlage in Nauen.

Nauen, deren Schirm eine Länge von ca. 1500 m und eine Breite von ca. 1000 m besitzt, und die von einer Anzahl von Türmen bis zu 260 m Höhe getragen wird. Fig. 3 [1]) stellt die Hochfrequenzmaschine dar, die eine Leistung von 500000 Watt (500 kW.) in die Antenne leitet und sie zur Ausstrahlung von elektrischen Wellen mächtiger Energie veranlaßt. Der Empfänger ist ein

---

1) Ich verdanke Fig. 2, 3, 4 der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie (Telefunken).

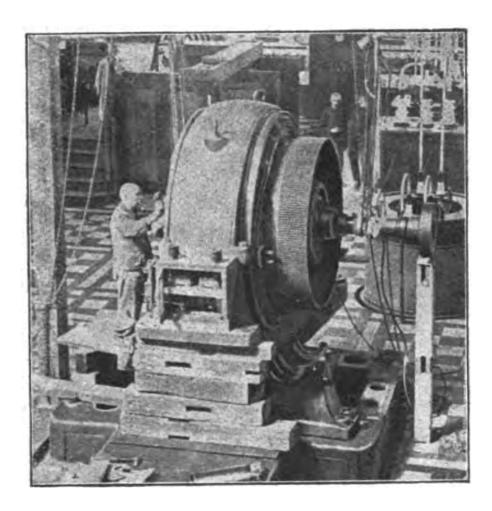


Fig. 3. Hochfrequenz-Generator, Rotor nach rechts herausgeschoben.

Rahmen geblieben, wenn auch von mächtigen Dimensionen — in Fig. 4[1]) ist die Rahmenantenne von Teltow bei Berlin abgebildet —, an der die empfindlichen Empfangsapparate angeschlossen sind. Die Entfernung zwischen

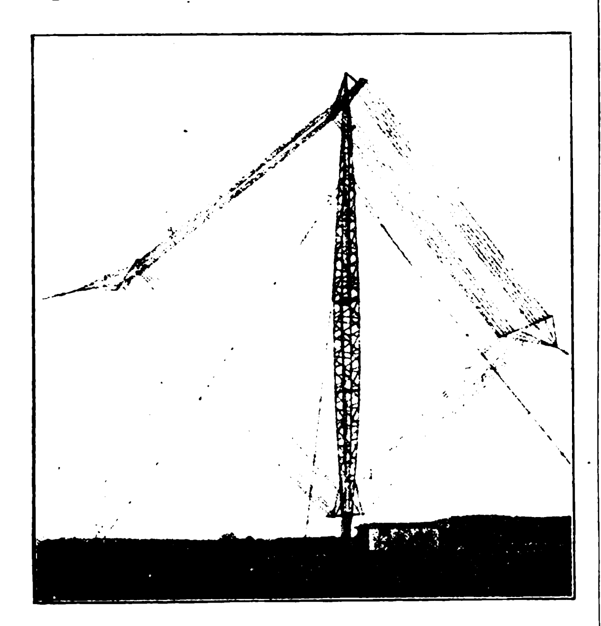


Fig. 4. Aus der „Telefunken-Zeitung" Nr. 18.

Sender und Empfänger beträgt z. B. zwischen der Großstation Nauen und der Gegenstation bei Buenos Aires 12000 km, mehr als den 4. Teil des Erdumfangs.

Auf den ersten Blick scheint es kaum möglich, daß zwischen der einfachen Anordnung von Hertz und diesen Errungenschaften der modernen Hochfrequenztechnik eine Beziehung besteht. Und doch unterscheiden sie sich im Wesen nicht voneinander. Hertz selbst hat bei manchen seiner Versuche den Sender vertikal gestellt. Würde er die eine Hälfte seines Senders, wie es bei den Antennen der drahlosen Telegraphie (Fig. 6) tatsächlich geschieht, durch eine Erdverbindung ersetzt haben (Fig. 5), so würde er dieselben Wellen erhalten haben mit dem Unterschied nur, daß dieser halbierte Sender auch nur die obere Hälfte seiner Wellen ausgestrahlt hätte; mit einem solchen Sender hat Marconi seine ersten Versuche tatsächlich gemacht. Daß die Kapazität am oberen Ende der jetzt gebrauchten Antennen nicht wie bei dem Sender von Hertz aus einem zylindrischen Metallkörper, sondern aus einem Schirm von Drähten besteht, bedeutet ebenso nur eine Ände-

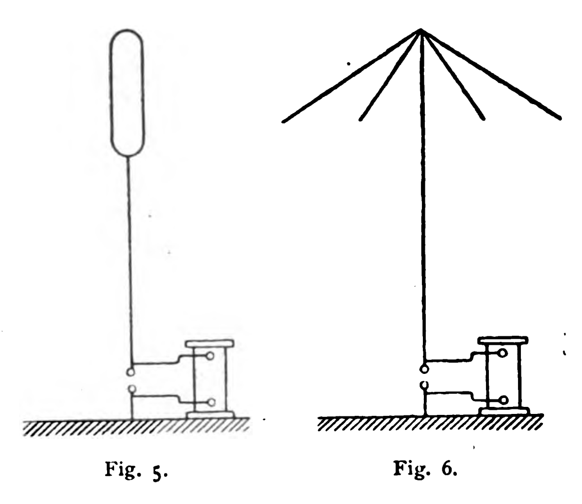


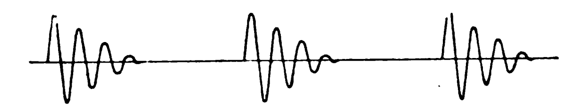
Fig. 5. Fig. 6.

rung der Form, nicht des Wesens. Auch daß bei der Anordnung von Hertz die Schwingungen vom Sender selbst bei seiner Entladung produziert, bei dem Maschinensender von Nauen dagegen durch die Hochfrequenzmaschine der Antenne zugeführt werden, bedingt keinen prinzipiellen Unterschied. Wesentlich ist für die Aussendung der Wellen nur, daß im Sender Hochfrequenzschwingungen vorhanden sind; wie und wo sie erzeugt werden, ist gleichgültig. Trotz der Verschiedenheit in der Erscheinung besteht kein Zweifel, daß die einfache Anordnung von Hertz im embryonalen Zustand die wesentlichen Eigenschaften der modernen Großstation enthielt.

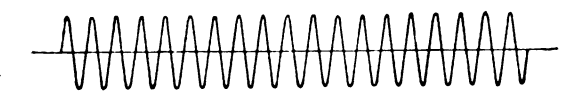
Aber zwischen den Hertzschen Versuchen und der modernen Großstation liegt eine mächtige Entwicklung. Vor allem ein wichtiger Gedanke, der Gedanke, die Hertzschen Wellen als Nachrichtenmittel technisch zu verwenden. Hertz hat seine Versuche aus rein wissenschaftlichen Gründen angestellt, tatsächlich um gewisse Folgerungen aus der Maxwellschen Theorie experimentell zu prüfen. Ihm war es um die reine Forschung zu tun. An eine technische

Verwendung seiner Versuche hat er nicht gedacht, auch dann nicht, als ihm eine solche durch den Brief eines Münchener Ingenieurs Huber nahegelegt wurde. Daß wir eine drahtlose Telegraphie haben, verdanken wir dem Erfindungsgedanken Marconis und der Tatsache, daß er ihn nicht in einem Papierpatent begrub, sondern seine ganze Energie daransetzte, um auf Grund dieses Gedankens und der Versuche von Hertz ein neues Nachrichtenmittel zu schaffen. Es ist eine unter Physikern viel verbreitete Ansicht, daß, wenn eine physikalische Erscheinung einmal bekannt ist, ihre technische Verwendung selbstverständlich sei. Diese Unterschätzung der Idee und der Arbeit des Erfinders scheint mir unberechtigt. Das Wort „selbstverständlich" sollte man auch in diesen Dingen möglichst sparsam verwenden: zwischen den Versuchen Faradays über die Induktionsströme in bewegten Leitern und der ersten Dynamomaschine von Siemens lagen 16 Jahre.

Das Ziel bei der Entwicklung der drahtlosen Telegraphie war vorgezeichnet: möglichst große Entfernungen zu überbrücken, war die Parole. Daß man dies nicht durch bloße Steigerung der Spannung, mit der man den Sender betrieb, erreichte, davon überzeugte man sich sofort. Man vergrößerte also die Höhe und die Kapazität der Antenne, die letztere, indem man am oberen Ende Drahtgebilde von allen möglichen Formen ansetzte. Wichtig war, daß man sehr bald erkannte, daß die rasch abfallenden, stark gedämpften Schwingungen, wie sie Hertz in seinem Sender hatte (vgl. Fig. 7a),



a. Gedämpfte Schwingungen



b. Ungedämpfte Schwingungen

Fig. 7a u. 7b.

aus den verschiedensten Gründen ungünstig waren, schon deshalb, weil hier nur während eines verschwindend kleinen Bruchteils der Zeit[1]) im Sender überhaupt Schwingungen vorhanden sind. Das Ideal war also von Anfang an, ungedämpfte Schwingungen, ähnlich wie sie die Starkstromtechnik in ihren Wechselstromgeneratoren erzeugt (Fig. 7b), zu verwenden. Die Lösung dieser Aufgabe schien aber zuerst völlig aussichtslos. Hertz, der die Theorie ebenso beherrschte, wie das Experiment, hatte auf theoretischem Wege gezeigt, daß die von einem Sender ausgestrahlte Energie unter sonst gleichen Umständen dem Quadrat der Frequenz, mit der man arbeitet, proportional ist. Sein Sender hatte eine Frequenz von einigen 10000000/sec. Es galt demnach anfänglich geradezu als ein Axiom, daß für die drahtlose Telegraphie nur die höchsten Frequenzen brauchbar seien. Ungedämpfte Schwingungen von diesen hohen Frequenzen herzustellen, dafür fehlten aber alle Mittel. Die Hilfe kam von ganz unerwarteter Seite. Dadurch, daß man die Höhe und die Kapazität der Antenne allmählich vergrößerte, war man automatisch zu immer niedrigeren Frequenzen übergegangen, und es zeigte sich, daß diese niedrigen Frequenzen viel günstiger waren, als die extrem hohen: der Maschinensender von Nauen hat eine Frequenz von nur 24000/sec. Die Theorie von Hertz war nicht unrichtig, aber die Bedingungen für die elektrischen Wellen hatten sich vollkommen verschoben. Hertz hatte seine Versuche auf wenige Meter gemacht; bei der drahtlosen Telegraphie war man schon mit gedämpften Wellen auf Hunderte und Tausende von Kilometern gekommen. Die Wellen von Hertz pflanzten sich wie das Licht geradlinig vom Sender zum Empfänger fort; die Wellen der drahtlosen Telegraphie folgen zum größten Teil der leitenden Erdoberfläche und gehen bis hinauf in die höchsten Schichten der Atmosphäre. Bei den Hertzschen Versuchen war die Energie, die der Empfänger bekam, proportional derjenigen, die der Sender ausstrahlte; bei den Wellen der drahtlosen Telegraphie hängt die Energie, die zum Empfänger gelangt, noch ganz wesentlich davon ab, wieviel davon im Erdboden und in der Atmosphäre absorbiert wird. Und in dieser Beziehung erwiesen sich kleinere Frequenzen günstiger als große, so zwar, daß es für jede Entfernung eine bestimmte günstigste Frequenz gibt, die im allgemeinen um so kleiner wird, je größer die Entfernung ist.

Die Frequenzfrage der drahtlosen Telegraphie hatte auf diese Weise ein ganz anderes Gesicht erhalten. Jetzt konnten beherzte Konstrukteure es wagen, für die Schwingungen, wie man sie in der drahtlosen Telegraphie brauchte, Maschinen zu bauen. Jetzt wurden auch Anordnungen verwendbar, die man als Frequenzwandler be-

1) Im Verhältnis zur Zeitdauer einer Schwingungsgruppe ist die Zeit zwischen auf einander folgenden Schwingungsgruppen bei Sendern, die durch einen Funkeninduktor betrieben werden, außerordentlich viel größer als es Fig. 7a darstellt.



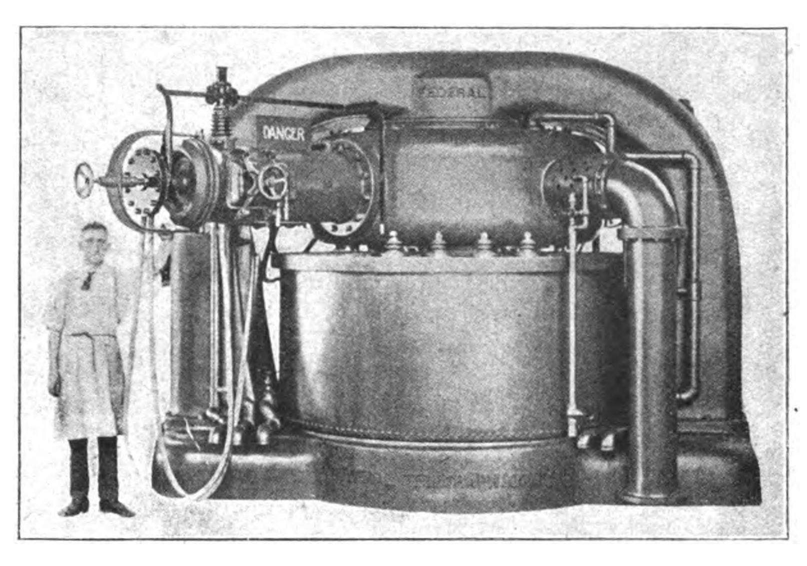


Fig. 8. Aus den Proceedings of the Institute of Radioengineers 7, 483, 1919, mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers.

zeichnet und die gestatten, die Frequenz des Wechselstroms, den die Maschine liefert, zu vervielfältigen und die Maschine davon zu dispensieren, mit der Frequenz unbequem hoch zu gehen. So ist der „Maschinensender" entstanden, von dem ich Ihnen denjenigen von Nauen als Beispiel anführte und der tatsächlich mit Frequenzwandlern arbeitet.

Man begnügte sich aber nicht mit dieser einen Lösung der Aufgabe: parallel und unabhängig von der Entwicklung des Maschinensenders ging diejenige des „Lichtbogengenerators". Man hatte längst gewußt, daß man in einem schwingungsfähigen System, wie es eine Antenne darstellt, ungedämpfte Schwingungen erhält, wenn man an die Stelle der Funkenstrecke, von der oben die Rede war (vgl. Fig. 6), einen mit Gleichstrom betriebenen Lichtbogen einschaltet. Aber die Frequenzen, die sich auf diese Weise erzielen ließen, reichten lange nicht in das Gebiet, auf das man sich am Anfang der drahtlosen Telegraphie kaprizierte. Für die niedrigeren Frequenzen, die man später als günstiger erkannt hatte, gelang es V. Poulsen durch Verwendung einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre, in die er den Lichtbogen setzte, einen brauchbaren Lichtbogengenerator zu bauen. Einen solchen der Federal Telegraph Company für eine Leistung von 1000 kW. stellt Fig. 8 dar.

Zuletzt trat noch ein ganz neuer Generator für ungedämpfte Schwingungen auf den Plan: der „Röhrensender", der auf der Verwendung der sogenannten „Elektronenröhren" beruht, Röhren, über die in den letzten Jahren soviel geschrieben und geredet wurde, daß ich mir ein Eingehen darauf ersparen kann.

So war die Aufgabe, den Sender mit ungedämpften Schwingungen zu speisen, auf 3 ganz verschiedenen Wegen gelöst word en, dieselb Aufgabe, an deren Lösung man am Anfang kaum zu denken gewagt hatte.

Auch beim Empfänger ist man natürlich nicht bei der anfänglichen Hertzschen Anordnung stehen geblieben. Viel empfindlicher zeigte sich der sogenannte „Coherer", dessen wirksamer Bestandteil Metallkörner waren. Er mußte dem längst nicht so launenhaften und viel empfindlicheren „Kristalldetektor" weichen und schließlich ist auch er durch die Elektronenröhre, die nicht nur einen vorzüglichen Hochfrequenzgenerator, sondern auch einen Verstärker der elektrischen Schwingungen und den empfindlichsten Detektor für dieselben abgibt, verdrängt worden. Hand in Hand damit ging die Entwicklung von Empfängerschaltungen, die zwar etwas komplizierter als die ursprünglichen Anordnungen, aber dafür auch viel wirksamer waren.

Was bei dieser Entwicklung der drahtlosen Telegraphie in die Augen fällt, ist die außerordentliche Mannigfaltigkeit von physikalischen Erscheinungen, die dabei ausgenützt wurden. Bei den Frequenzwandlern sind es gewisse magnetische Eigenschaften des Eisens, beim Lichtbogengenerator die merkwürdige Beziehung, die beim Lichtbogen zwischen Strom und Spannung besteht — sogenannte fallende Charakteristik —, bei seiner Wasserstoffatmosphäre die große molekulare Beweglichkeit des Wasserstoffs. Zum Kristalldetektor hatten alte Versuche von F. Braun geführt, aus denen hervorging, daß manche Kristalle als Leiter dem Ohmschen Gesetz nicht folgen, sondern je nach der Stromrichtung sich ganz verschieden verhalten. Die Elektronenröhre als Generator

und Verstärker beruht auf einer Erscheinung, die man aus rein wissenschaftlichen Gründen längst studiert hatte, der aber früher gewiß niemand eine große technische Zukunft prophezeit haben würde: der Elektronenemission aus glühenden Metallen und der Steuerung der Elektronen durch ein elektrisches Feld. Bei der Elektronenröhre als Detektor machte man außerdem noch von der Ventilwirkung von Hochvakuumröhren mit einer glühenden und einer kalten Elektrode Gebrauch. Zum Betrieb der Elektronenröhren, die eine verhältnismäßig hohe Gleichspannung erfordern, zog man alle möglichen Gleichrichter herbei. Zur Herstellung von brauchbaren Elektronenröhren, die ein extrem hohes Vakuum verlangen, holte man aus der Physik alle die Mittel heran, die man dort für Vakuumarbeiten ausgebildet hatte: die verschiedenen Gaedeschen Quecksilberpumpen und flüssige Luft. Vergleicht man mit dieser vielseitigen Ausnützung physikalischer Erscheinungen und Hilfsmittel in der drahtlosen Telegraphie z. B. die Entwicklung des Dynamo- und Transformatorenbaus in der Starkstromtechnik, bei dem man schließlich doch nur von den Induktionsgesetzen und den magnetischen Eigenschaften des Eisens Gebrauch macht, so tritt der Unterschied zwischen beiden Entwicklungen scharf hervor. Der Grund ist wohl der, daß bei der Entwicklung der drahtlosen Telegraphie mit ihren vielseitigen Aufgaben von Anfang bis heute Physiker in starkem Maße mitgewirkt haben und mitwirken konnten, während bei der Starkstromtechnik die Probleme sich bald so sehr spezialisiert hatten, daß sie sich dem Interesse und den Fähigkeiten des Physikers entzogen.

Ich habe diese kräftige Mitwirkung der Physiker nicht deshalb betont, um damit den Technikern einen kleinen Hieb zu versetzen. Es würde dies wenig angebracht sein bei Besprechung eines Gebiets, das gerade durch die verständnisvolle Zusammenarbeit von Physikern und Technikern groß geworden ist. Die Arbeit des Ingenieurs war bei der Entwicklung der drahtlosen Telegraphie genau so unentbehrlich, wie diejenige des Physikers. Kein Physiker würde imstande sein, die große Hochfrequenzmaschine oder den großen Lichtbogengenerator, die ich Ihnen vorhin im Bilde vorführte, zu bauen oder eine Großstation im Betrieb zu halten. Und wenn heute die Sende- und Empfangsapparate der drahtlosen Telegraphie eine hübsche und handliche Form haben und im Betrieb sicher funktionieren, wenn man sich heute nicht mehr damit begnügt, daß die Sache überhaupt „geht", wenn man vielmehr einen guten Wirkungsgrad verlangt und erreicht, so ist das in erster Linie das Verdienst des Ingenieurs. Der Physiker hatte die Übersicht über die Hilfsmittel, die zur Lösung der verschiedenen Aufgaben zur Verfügung standen; er stellte die prinzipiellen Fragen, die dabei auftraten, experimentell oder theoretisch klar. Bei der praktischen Anwendung und der konstruktiven Durchbildung setzte die Arbeit des Ingenieurs ein.

Ebenso bemerkenswert wie der Einfluß der physikalischen Forschung auf die Entwicklung der drahtlosen Telegraphie ist die Rückwirkung der letzteren auf die Physik. In den „Fortschritten der Physik" vom Jahre 1897, dem Jahre, in dem Marconi seine ersten erfolgreichen Versuche machte, waren die Arbeiten über elektrische Schwingungen in dem Kapitel mit der Überschrift „Allgemeine Theorie der Elektrizität und des Magnetismus" referiert, im Jahre 1903 tritt ein besonderes Kapitel „Schnelle elektrische Schwingungen" auf, das im Jahre 1908 10 Proz. des Abschnitts „Elektrizität und Magnetismus" einnimmt. Das ist ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Anregung, die die Physik durch die Entwicklung der Hochfrequenztechnik erhalten hat. Eine große Reihe von experimentellen Arbeiten und theoretischen Untersuchungen auch über rein wissenschaftliche Fragen auf dem Gebiete der elektrischen Schwingungen und Wellen würde sicher nie unternommen worden sein, hätte die drahtlose Telegraphie nicht auf sie geführt. Die neue Technik hat aber an die Physik nicht nur Fragen gestellt, sondern ihr auch experimentelle Hilfsmittel geliefert, die sich für alle möglichen physikalischen Arbeiten bewährt haben. Ich brauche nur an den „Wellenmesser" zu erinnern, der heute ebenso wie die Wheatstonesche Brücke zum Handwerkszeug jedes physikalischen Instituts gehört und mit dem die Messung nicht nur von Wellenlängen bzw. Frequenzen, sondern auch diejenige von Kapazitäten, Selbstinduktionskoeffizienten, Dekrementen beinahe ein Vergnügen geworden ist, oder an die Verstärkerröhren (Elektronenröhren), deren Gebrauch beim Nachweis und der Messung extrem schwacher Effekte heute den Physikern ebenso geläufig geworden ist, wie das Spiegelgalvanometer. Und noch eine Rückwirkung auf die Physik will ich nicht übergehen — ich hoffe, daß ich heute, wo uns die Sorge ums tägliche Brot näher gerückt ist als sonst, mich nicht dem Vorwurf des Realismus aussetze —, die Rückwirkung, daß durch die drahtlose Telegraphie eine Menge unserer jungen Mitarbeiter eine Lebensstellung voll interessanter wissenschaftlicher und technischer Probleme gefunden hat.

Selbst über die Physik im gewöhnlichen Sinn hinaus hat die drahtlose Telegraphie befruchtend

gewirkt. Sie stellt eine Energieübertragung auf viele Tausende von Kilometern dar, auf Entfernungen, gegen die auch die längsten Überlandleitungen nur Linienelemente sind. Die Wellen, die einst durch den Hörsaal von Hertz begrenzt waren, durchfluten heute die ganze Atmosphäre unserer Erde bis hinauf zu den höchsten Höhen. Der große Einfluß, den die Atmosphäre auf die Ausbreitung dieser Wellen ausübt, erlaubt umgekehrt einen Schluß auf den Zustand dieser Atmosphäre. Ich gebe zu, daß die Auswertung der Erfahrungen, die auf diesem Gebiete gemacht wurden, noch längst nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt hat. Aber gerade in den letzten Jahren ist doch auch hier eine Menge Interessantes zutage gekommen.

Ich kann meine Ausführungen nicht schließen, ohne noch ganz kurz auf eine Errungenschaft der letzten Zeit hinzuweisen. Hertz hatte (vgl. Fig. 9) außer den schon anfangs erwähnten

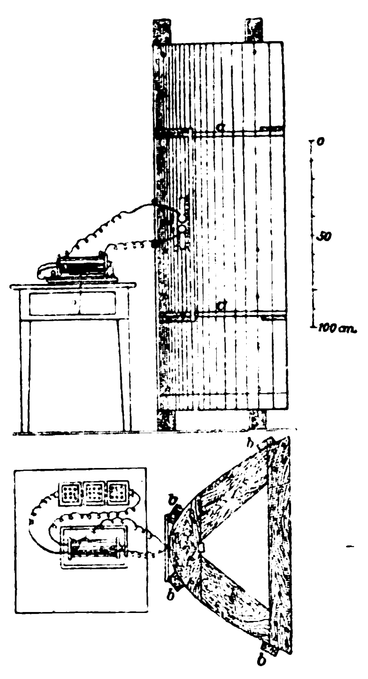


Fig. 9. Aus „Gesammelte Werke", von Heinrich Hertz, Bd. II, S. 196 (Leipzig, J. A. Barth, 1894).

Versuchen auch noch andere angestellt, bei denen er einen Sender von sehr kleinen Dimensionen in der Brennlinie eines metallischen Parabolspiegels aufstellte, und hatte nachgewiesen, daß man mit dieser Anordnung die elektrischen Wellen genau so in eine bestimmte Richtung dirigieren kann, wie das Licht aus einem großen Spiegelscheinwerfer. Dieser Versuch hat auf die Erfinder in der drahtlosen Telegraphie stets dieselbe Anziehungskraft ausgeübt, wie das perpetuum mobile in der Mechanik. Mit solchen Spiegeln konnte man ja die Wellen der drahtlosen Telegraphie nur in einer bestimmten Richtung ausstrahlen und vermied so den Nachteil der gewöhnlichen drahtlosen Telegraphie, deren Wellen sich nach allen Richtungen ausbreiten und in jeder Richtung abgefangen werden können. Die Erfinder waren sich dabei nur über eines nicht klar geworden, daß die Bedingung für die Wirkung eines solchen Spiegels die ist, daß seine Dimensionen mindestens ungefähr gleich der Wellenlänge der Senderwellen sein müssen. Da die kürzeste Wellenlänge, mit der man in der modernen drahtlosen Telegraphie normalerweise überhaupt noch arbeitet, etwa 300 m ist, — sie entspricht einer Frequenz von 1 000 000/sec — und die meist gebrauchten Wellen viel länger sind — die Frequenz der Großstation Nauen von 24 000/sec bedeutet eine Wellenlänge von 12 500 m —, so müßten diese Spiegel eine solche Größe haben, daß an ihren Bau kaum gedacht werden kann. Unter den Fachleuten galt es deshalb als ausgemacht, daß der Spiegelversuch von Hertz, so interessant er wissenschaftlich war, für die Praxis wirklich keinen Wert habe. Heute telephoniert man[1]) auf eine Entfernung von 150 km mit einem Sender, der sich genau wie bei den Versuchen von Hertz in der Brennlinie eines Spiegels — allerdings aus Drähten — befindet. Dabei hat dieser Spiegel durchaus keine unbequeme Größe. Aber der Sender hat außerordentlich kleine Dimensionen, infolge davon sehr kurze Wellenlänge, nur etwa 15 m, entsprechend einer Frequenz von 20 000 000/sec. Dazu wird er auch noch mit ungedämpften Schwingungen von verhältnismäßig bedeutender Energie (300 Watt) betrieben. Ermöglicht ist das worden durch den obengenannten Röhrensender, der ungedämpfte Schwingungen von dieser außerordentlich hohen Frequenz ebenso leicht liefert, wie Schwingungen von nur wenigen tausend Perioden pro Sekunde, und der die ganze Frequenzfrage vollkommen verschoben hat. So hat auch dieser Spiegelversuch von Hertz seine praktische Verwendung gefunden. Ganz gleichgültig, ob diese Art der drahtlosen Telegraphie oder Telephonie sich bewähren wird oder nicht, eines scheint sie zu zeigen: es gibt nichts in der Physik, was keinen praktischen Wert hat.

1) Versuche der Marconi-Gesellschaft.

BESPRECHUNGEN.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage in zwei Bänden mit einem Bildnis. XVI und 1695 Seiten. Berlin, Julius Springer. 1923. Gz. geb. M. 106.—

Am 13. Mai 1913 ist auch der zweite der beiden Begründer dieses Tabellenwerkes, R. Börnstein, der den physikalischen Teil der ersten vier Auflagen redigierte, aus dem Leben geschieden. Sein Bildnis schmückt den ersten Band dieser fünften Auflage. An seine Stelle trat Karl Scheel, der gemeinsam mit Walther A. Roth, dem Nachfolger H. Landolts, die Herausgabe besorgte.

Aber auch die Schar der Mitarbeiter hat manche Veränderung erfahren. Ausgeschieden sind deren 20: Th. Albrecht-Potsdam, K. Bädeker-Jena, W. Böttger-Leipzig, G. Bruni-Padua, A. Denizot-Lemberg, F. Dolezalek-Berlin, H. Greinacher-Zürich, W. Heuse-Berlin, A. Heydweiller-Rostock, W. Hinrichsen-Berlin, L. Holborn-Berlin, G. Just-Berlin, G. Leithäuser-Hannover, J. D. van der Plaats-Utrecht, Th. Posner-Greifswald, O. Sackur-Breslau, C. Sandonnini-Padua, K. Scheel-Berlin, A. Stirm-Leipzig und H. F. Wiebe-Berlin. — Neu hinzugetreten sind 33 Mitarbeiter: R. Baumann-Stuttgart, H. Behnken-Charlottenburg, C. F. Bonhoeffer-Berlin, H. Cassel-Berlin, H. Dember-Dresden, A. Eucken-Breslau, P. P. Ewald-Stuttgart, R. Fürth-Prag, W. Gerlach-Frankfurt, L. C. Glaser-Würzburg, R Glocker-Stuttgart, W. Grotrian-Potsdam, H. Grüß-Berlin, H. v. Halban-Würzburg, F. A. Henglein-Danzig, O. Hönigschmid-München, L. Holborn-Charlottenburg, R. Jaeger-Berlin, M. Jakob-Charlottenburg, W. Kossel-Kiel, R. Ladenburg-Breslau, O. Liesche-Hannover, K. Lübben-Berlin, W. Metzener-Berlin, St. Meyer-Wien, F. Paschen-Tübingen, R. Sahmen-Berlin, W. O. Schumann-Jena, W. Seitz-Aachen, S. Skraup-Würzburg, B. Wanach-Potsdam, G. Wentzel-München und L. Zipfel-Berlin. Im ganzen beträgt die Anzahl der Mitarbeiter 63 gegen 53 der letzten Auflage.

Nachdem bald nach Beendigung des Weltkrieges eine lebhafte Nachfrage nach dem im Buchhandel vergriffenen Werke durch einen mechanischen Neudruck der im Jahre 1912 erschienenen vierten Auflage notdürftig befriedigt worden war, haben sich die Herausgeber bemüht, in dieser fünften Auflage das Buch nicht nur im alten Sinne weiterzuführen, sondern es auch, insbesondere entsprechend der seit 1912 gewachsenen Einsicht in den Feinbau der Materie, auszugestalten.

Bedenkt man, daß die Physik um die Jahrhundertwende ihren Aufschwung nahm, und daß die letzte Auflage des Landolt Börnstein aus der Mitte dieser Epoche stammt, so ist leicht einzusehen, daß das ungeheure Anwachsen des Materials eine tiefgreifende Umordnung des Stoffes erforderlich machte. Eine strenge Trennung nach Chemie und Physik war weder beabsichtigt noch durchführbar. Immerhin findet man im ersten Bande die wichtigsten chemischen Grundkonstanten und die wichtigsten Eigenschaften der gebräuchlichen anorganischen und organischen Verbindungen sowie der Mineralien, während der zweite Band mit den wichtigsten Konstanten der Atomphysik beginnt, an die sich optische, elektrische und thermische Daten anschließen. Auf den Ausbau des alphabetischen Registers ist großer Wert gelegt worden. In einem besonderen Verzeichnis findet man Hinweise auf die Eigenschaften der meist benutzten anorganischen und organischen Stoffe.

Es würde zu weit führen, wollte man in einer Besprechung alle stofflichen Umstellungen anführen. Es seien nur einige derselben erwähnt. Es war dank der Fortschritte, die die Isotopenforschung gemacht hat, durchaus das Gegebene, Atomgewichte und Radioaktivität in ein Kapitel zusammenzufassen. Ebenso zweckmäßig war es, Konstanten der Gasionen aus dem Kapitel „Radioaktivität" der vierten Auflage herauszuziehen und die dort gegebenen Tabellen über elektrisches Elementarquantum, Verhältnis von Ladung zu Masse, Beweglichkeit, Diffusionskoeffizienten und Wiedervereinigungskoeffizienten der Ionen in verschiedenen Gasen dem neuen Kapitel „Atomphysik, Spektrum" zuzuweisen. Ebenso wurden „Die erdmagnetischen Verhältnisse in West- und Mitteleuropa" aus dem alten Kapitel „Magnetismus" in der neuen Auflage zu einem Kapitel „Erdkonstanten, Schwerkraft, Geographische Lage, Erdmagnetismus" zusammengefaßt, während die mit dem entsprechenden Kapitel der alten Auflage verschmolzene „Reduktion gemessener Drucke" in der Neuauflage ein Kapitel „Reduktionen für Wägungen und Drucke" für sich bildet. Beispielsweise wurde ferner das alte Kapitel „Kältemischungen und Erzeugung konstanter Temperaturen" aufgeteilt: die „Kältemischungen" finden sich jetzt im Kapitel „Schmelz- und Erstarrungserscheinungen bei zwei und drei Stoffen; Legierungen", die „Fixpunkte für thermometrische Messungen" unter dem Kapitel „Thermometrie und Joule-Thomson-Effekt", die „Herstellung konstanter Temperaturen durch Siedenlassen von Flüssigkeiten" und die „Heizflüssigkeiten" stehen jetzt im Kapitel „Sättigung und Reaktionsdrucke". Weiterhin kamen „Elektromotorische Kräfte galvanischer Ketten", „Thermoelektrische Kräfte von Metallen", „Dielektrizitätskonstanten", welche in der alten Auflage je ein Kapitel für sich bildeten, zweckmäßigerweise in der neuen Auflage in das Kapitel „Elektrizität, Elektrochemie". Die „Entladungs-(Funken-)Spannungen in Gasen", die in der alten Auflage ebenfalls ein Sonderkapitel darstellten, stehen jetzt in dem neuen Kapitel „Atomphysik, Spektrum". Ebendort finden sich auch die „Wellenlängen und Spektralbezirke des gesamten Spektrums", die „Stärksten Absorptionslinien des ultravioletten und sichtbaren Sonnenspektrums", die „Stärksten Absorptionslinien des Sonnenspektrums im äußersten Rot und Ultrarot" sowie die „Optischen Serienspektren einiger Elemente". Daß diese Abschnitte aus dem folgenden Kapitel „Optik, Absorption, Reflexion, Brechung", dem sie in der alten Auflage angehörten, herausgezogen wurden, hat wohl seinen Grund in dem Wunsche, das Kapitel „Atomphysik, Spektrum" als Sonderabdruck erscheinen zu lassen. Ob diese Anordnung für das Gesamtwerk die richtige war, sei dahingestellt. Letzten Endes ist das nur eine rein äußerliche Frage. Wer den Landolt-Börnstein oft befragt, weiß sehr bald, wo er nachzuschlagen hat; im Notfall hilft der Index.

Was nun die Vermehrung des Stoffes anbelangt, so zeigt sich schon rein äußerlich in der Zunahme der Tabellenzahl von 283 der vierten auf 338 der fünften Auflage und im entsprechenden Anschwellen der Seitenzahlen von 1313 auf 1695 die gewaltige Arbeit, die auch hier geleistet wurde. Neu hinzugekommen sind an Tabellen eine große Anzahl Abschnitte des Kapitels „Atomphysik, Spektrum", näm-



lich: „Plancksches Wirkungselement", „Strahlungskonstanten", „Ultrarote Wellenlängen", „Anregungs- und Ionisierungsspannungen, ein- und mehratomiger Gase und Dämpfe", „Zahlenwerte der Terme von Spektralserien", „Absorption und Zerstreuung von Röntgenstrahlen", „Kristallstrukturen", „Kathodengefälle der Glimmentladung", „Durchgang von Elektronen durch Materie", „Langwellige Grenze der lichtelektrischen Wirkung" und „Resonanzwellenlängen der selektiven lichtelektrischen Wirkung". Von neuen Tabellen in anderen Kapiteln seien nur erwähnt: „Isotope", „Isotopengemische", „Altersbestimmung von Mineralien aus ihrem Helium- und Bleigehalt", „Zähigkeit kolloidaler Lösungen und Suspensionen", „Zähigkeit verflüssigter Gase", „Brechungsexponenten geschmolzener Salze bei 400° C", „Nachweis der nichtwässerigen Lösungen, deren Leitfähigkeit gemessen ist", „Volumen einiger Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken und Temperaturen", „Volumen und Ausdehnungskoeffizient einiger organischer Flüssigkeiten bei verschiedenen Drucken und Temperaturen unterhalb 0°" u. a. m.

Die Aufgabe, das in der Literatur vorliegende Zahlenmaterial möglichst vollständig zu bringen und doch nur solches einzubeziehen, das als völlig gesichert gelten kann, wurde naturgemäß durch die Folgeerscheinungen des Krieges, namentlich durch das Beschaffen der fehlenden, ausländischen Literatur, in hohem Maße erschwert. Im allgemeinen sei gesagt, daß man überall auf Erweiterungen der Tabellen stößt. Ob im Einzelfalle die Auswahl richtig getroffen und alles Wichtige nachgetragen wurde, vermag nur der Spezialist zu entscheiden. Stichproben, die von seiten des Ref. vorgenommen wurden, zeigen z. B. an den Tabellen über Röntgendaten und Kristallstrukturen, daß zum wenigsten innerhalb dieses Teilauschnittes die Aufgabe als glänzend gelöst gelten kann. Befremdlich ist, daß bei den „Spezifischen Gewichten" die aus den Strukturbestimmungen mit Hilfe der Röntgenstrahlen folgenden Daten mit wenigen Ausnahmen weggelassen wurden, obgleich sie vielleicht die genauesten Werte darstellen, die wir für die Dichten haben. Auffällig ist auch, daß — wie ein Vergleich der alten und der neuen Auflage lehrt — die von Martens bearbeiteten, 55 Seiten umfassenden Abschnitte über Brechungsindizes und optische Konstanten praktisch einen Abdruck der alten Auflage darstellen; was neu dazu kam, ist verschwindend wenig. Auch die Literaturzitate verweisen fast auf nichts Neues. Hier hat offenbar eine gegen neuere Arbeiten sehr kritische Feder gewirkt — oder die Beschaffung der Literatur stieß, trotz Berlin, auf zu große Schwierigkeiten.

Die Drucklegung des Werkes muß schlechthin als mustergültig bezeichnet werden. Was auch hier für liebevolle Detailarbeit geleistet wurde, lehrt der Vergleich beider Auflagen: Fast alle — auch dem Inhalte nach unveränderten Teiltabellen — wurden in anderen Buchstaben gedruckt, wodurch Raum gewonnen und die Übersichtlichkeit gehoben wurde. Auch hat die Zahl der Kurven zugenommen. Der Einband ist ebenso vorzüglich wie vor dem Kriege.

Alles in allem stellt das Werk ein Dokument deutscher Tatkraft und Leistungsfähigkeit dar. Es wird nicht nur der deutschen Wissenschaft unentbehrlich sein, sondern seinen Weg um die Welt finden.

Hans Küstner.

P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. 2. verbesserte Auflage. gr. 8°. 228 S. m. 33 Abb. Berlin, Julius Springer. 1923. Gz. geh. M. 8.50.

Vor einiger Zeit ist die erste Auflage (1921) des Pringsheimschen Buches an dieser Stelle von H. Sponer besprochen worden. Knapp 2 Jahre nach Erscheinen der 1. liegt nun die 2. verbesserte Auflage vor. Dem günstigen Urteil in der früheren Besprechung kann vollauf beigepflichtet werden. Weit davon entfernt, nur die große Fülle von Beobachtungen zusammenzustellen, gibt Pringsheim vielmehr einen knappen und doch vollständigen Abriß des bisher Erreichten und wird darüber hinaus zum Wegweiser für die weitere Forschung. Ohne Übertreibung wird man sagen können, daß manchem Beobachter die volle Bedeutung seiner Beobachtungen und ihr weiterer Zusammenhang mit anderem erst aus dem Pringsheimschen Buch klar geworden sein wird. Auch dort, wo man sachlich anderer Auffassung ist als der Verfasser, wirkt seine Darstellung unbedingt anregend.

In der 2. Auflage sind 61 neue Arbeiten der letzten 2 Jahre zu den in der 1. Auflage verarbeiteten 266 hinzugekommen. Kein Kapitel ist völlig unverändert geblieben. Wichtige Fortschritte knüpfen beispielsweise an die Namen Franck (sensibilisierte Fluoreszenz, Stöße zweiter Art usw.), Pringsheim (Jodfluoreszenz, Widerlegung der photochemischen Theorie), Tiede (neue Phosphorgruppen, Beseitigung der Schmelzzusätze), Weigert (Polarisation des Fluoreszenzlichtes), Wood (Beeinflussung der Fluoreszenz durch fremde Gase, Leuchtdauer, Polarisationsverhältnisse, *Hg*- und *Cd*-Banden). Seit Niederschrift der 2. Auflage sind abermals viele neue Beobachtungen veröffentlicht, auch wendet die Forschung sich diesen Fragen in immer noch steigendem Maße zu, wir dürfen also wohl in absehbarer Zeit auf eine 3. Auflage dieses vorzüglichen Buches hoffen.

B. Gudden.

T. Levi-Civita und U. Amaldi, Lezioni di Meccanica Razionale. VII u. 471 S. Bologna, N. Zanichelli. 1922.

Das vorliegende Buch ist aus dem Unterricht entstanden und verfolgt hauptsächlich didaktische Zwecke. Wegen der Vollständigkeit der Bearbeitung der verschiedenen Lehren und der Klarheit in der Darlegung der Grundgedanken, wird das Buch auch als Nachschlagewerk, sowohl für den reinen Wissenschaftler als für den Techniker, sich als sehr nützlich erweisen. In dem vorliegenden ersten Band werden folgende Kapitel behandelt: Vektorentheorie — Kinematik des Punktes — Kinematik der starren Systeme — Relativbewegung — Ebene starre Bewegung — Allgemeines zur Systemkinematik — Grundbegriffe und Postulate der Mechanik — Einheiten und Homogenität — Modelle — Reibungswiderstand und Punktstatik — Geometrie der Massen — Die Newtonsche Anziehung — Reaktionsprinzip und Gleichgewichtsbedingungen eines Körpers — Statik der festen Körper — Statik der gegliederten Systeme, der Faden und der Stäbe — Prinzip der virtuellen Verrückungen und allgemeine Statik — Relatives Gleichgewicht.

E. Fermi.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Zur Theorie der Elektrolyte. II.“ Von P. Debye u. E. Hückel.

S. 315: In den Formeln (36) und (36′) muß es statt $\frac{2}{b}$ und $\left(\frac{2}{b}\right)^3$ durchweg $\frac{1}{b}$ bzw. $\left(\frac{1}{b}\right)^3$ heißen.

S. 315: In der Formel (37) fehlt rechts der Faktor η.

S. 316: In der vierten Zeile nach Formel (46) muß es richtig heißen: Weiter werde der Leitfähigkeitskoeffizient f_λ definiert durch den Ansatz

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = 1 - f_\lambda,$$

so daß $1 - f_\lambda$ wie üblich die relative Änderung.....

S. 317: Die Formel (48″) für w_2 lautet richtig:

$$w_2 = \sqrt{\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}} \quad \text{statt} \quad w_2 = \sqrt{\frac{\nu_i z_i^2}{\nu}}.$$

S. 323: In Formel (59) muß durchweg k statt K gesetzt werden.

In dem Heft 15, S. 327 des laufenden Jahrganges der Physikalischen Zeitschrift habe ich das Buch von P. Lertes: „Die drahtlose Telegraphie und Telephonie“ besprochen. Infolge eines Versehens des Verlages ist dort die zweite Auflage angegeben, was ich beim Lesen der Korrektur nicht bemerkt habe. Gemeint habe ich die erste Auflage. Wegen dieses Versehens, sowie wegen der Form der Kritik, die nach Mitteilung der Redaktion nicht üblich ist, bitte ich den Verfasser und die Leser um Verzeihung.

Berthold.

Tagesereignisse.

Preisausschreiben! Dem unterzeichneten Herausgeber der „Physikalischen Zeitschrift“ ist von Freunden der Physik im Auslande ein Betrag zur Verfügung gestellt worden, aus dem gute deutsche physikalische Arbeiten mit Preisen ausgezeichnet werden sollen. Nach Wunsch der Stifter sind dabei in erster Linie Arbeiten von jüngeren Göttinger Physikern zu berücksichtigen. Die Beurteilung der Arbeiten wird von einem Kuratorium, bestehend aus den Herren Born, Debye, Franck, Pohl und Reich, ausgeführt. Vorläufig sind vier Preise zu etwa je 100 Schweizer Fr. vorgesehen. Berücksichtigt werden solche Arbeiten, die zwischen dem 1. Juli 1923 und dem 1. April 1924 in einer deutschen Zeitschrift veröffentlicht sind.

gez. M. Born.

Übernahme von photometrischen Registrierungen durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

Photographisch-photometrische Registrierungen, wie sie von dem Physikalischen Institut der Universität Hamburg gemäß der Mitteilung[1]) vom Dezember 1921 vorgenommen werden, führt nunmehr, soweit das Übersetzungsverhältnis 1 : 1 in Frage kommt, die Physikalisch-Technische Reichsanstalt aus. Der hierfür durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der Reichsanstalt zur Verfügung gestellte Komparator[2]) ist der gleiche, wie er in der genannten Mitteilung unter Nr. 2 beschrieben ist; er dient für die Photometrie von Röntgenspektrogrammen, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

Die Prüfungsgebühren für eingesandte Platten oder sonstige Objekte werden vorläufig nach der zu der Arbeit verbrauchten Zeit berechnet.

Die Ausführung von mikrophotometrischen Registrierungen mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 8 und 1 : 47 (vgl. l. c.[1]) erfolgt **nicht** in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sondern kann nach näherer Vereinbarung bis auf weiteres im Physikalischen Institut der Universität Hamburg ausgeführt werden.

Charlottenburg, Hamburg, im Oktober 1923.

Der Präsident der Phys.-Techn. Reichsanstalt	Der Direktor des Phys. Instituts der Universität Hamburg
Nernst.	P. P. Koch.

1) Zeitschr. f. Phys. **8**, 1922 ohne Seitenzahl; Ann. d. Phys. (4) **66**, 497, 1921; diese Zeitschr. **23**, 105, 1922; Zeitschr. f. techn. Phys. **4**, 41, 1923; Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22**, 120, 1923; Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 151, 1922; Zeitschr. f. physikalische Chemie **101**, 323, 1922.

2) F. Goos, diese Zeitschr. **22**, 648, 1921.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Belgrad Dr. Alexander Lerre für anorganische und organische Chemie.

Ernannt: Dr. George Jaffé an der Universität Leipzig zum planmäßigen a. o. Professor der mathematischen Physik ebenda, der a. o. Professor der Chemie an der Universität Graz Dr. Franz Faltis zum a. o. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Wien, das wissenschaftliche Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie Dr. Herbert Freundlich zum Honorarprofessor an der Universität Berlin, der a. o. Professor an der Universität Jena Dr. Gustav Hüttig zum Abteilungvorsteher und ord. Professor für anorganische und analytische Chemie an der Universität Bonn, der frühere Leiter des Telegraphentechnischen Reichsamts in Berlin, ord. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule daselbst Geh. Oberpostrat Dr. Karl Strecker zum ord. Honorarprofessor der Elektrotechnik an der Universität Heidelberg.

Berufen: Der a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Robert Wintgen zum ord. Professor der Chemie an der Universität Köln.

Gestorben: Der frühere Privatdozent für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule München und spätere Professor für Chemie an der Industrieschule Kaiserslautern Dr. Joseph Plöchl, der frühere Leiter der Münchner Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie Dr. Georg Heinrich Emmerich, der Dozent für Physik an der Technischen Hochschule Berlin und Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Geh. Regierungsrat Professor Dr. Leo Grunmach, der ord. Honorarprofessor der Technischen Hochschule Berlin und stellvertretender Vorsitzender des Aufsichtsrats der Siemens-Halske A.-G., früherer ord. Professor der anorganischen und Experimentalchemie an der Universität Kiel Geh. Regierungsrat Dr. Carl Dietrich Harries, der Physikerchemiker Professor Herbert Mc Leod in Richmond.

Gesuche.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 20. 15. Oktober 1923. Redaktionsschluß für No. 22 am 5. November 1923. 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über „spontane Schwankungen" in der Physik.

Von K. C. Kar.

I.

Die Theorie der Dichteschwankungen ist zuerst von M. v. Smoluchowski[1]) auf Grund einer sehr geistreichen Anwendung eines Satzes von Einstein entwickelt worden. F. v. Hauer[2]) gelang später die Berechnung der Temperaturschwankung eines idealen Gases. Andere Typen von Schwankungen wurden von M. v. Laue[3]) und R. Fürth[4]) in dieser Zeitschrift betrachtet. Es ist bemerkenswert, daß man diese Schwankungen sämtlich mit Hilfe der bekannten Entropieformel von Frank[5])

$$S = S_0 - \frac{1}{2}\left[C\overline{\left(\frac{T-T_0}{T_0}\right)^2} + R\overline{\left(\frac{\varrho-\varrho_0}{\varrho_0}\right)^2}\right]$$

herleiten kann, worin S_0 die Entropie im Normalzustand, C die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, R die absolute Gaskonstante, T und ϱ die Temperatur und Dichte eines Volumelements des Gases, T_0 und ϱ_0 die räumlichen Mittelwerte dieser Größen bedeuten. Die Querstriche bezeichnen ebenfalls räumliche Mittelung über alle Volumelemente.

Für das gesamte mittlere Schwankungsquadrat einer Größe α, die von ϱ und T abhängt, erhält man[6])

$$\overline{\delta_\alpha^2} = \frac{kT_0}{\varrho_0 \alpha_0^2 \Delta v}\left\{\frac{\varrho_0^2}{\frac{\partial p}{\partial \varrho}}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varrho}\right)^2 + \frac{T_0}{c_v}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)^2\right\}, \quad (1)$$

worin alle genannten Fälle enthalten sind, nämlich:

a) Die isothermen Dichteschwankungen von Smoluchowski erhält man für

$$\alpha = \varrho, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \varrho} = 1, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0.$$

Dann wird

$$(\overline{\delta_\varrho^2})_T = \frac{kT_0}{\varrho_0 \frac{\partial p}{\partial \varrho} \Delta v} = -\frac{kT_0}{v_0 \frac{\partial p}{\partial v} \Delta v}\,^{1)}.$$

Ist die Substanz ein ideales Gas, so wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 = -\frac{1}{v_0^2} RT_0$$

und daher

$$(\overline{\delta_\varrho^2})_T = \frac{1}{n}, \quad (2)$$

wo n die Anzahl der Moleküle bedeutet.

Ersetzt man in (1) α der Reihe nach durch T, p und U, so erhält man auf ähnlichem Wege:

b) die Temperaturschwankungen von Hauer

$$(\overline{\delta_T^2})_v = \frac{2}{3n}, \quad (3)$$

c) die Druckschwankungen von Fürth

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{\varkappa}{n}, \text{ wo } \varkappa = \frac{c_p}{c_v}, \quad (4)$$

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 25, 205, 1908.
2) F. Hauer, Ann. d. Phys. 47, 365, 1915.
3) M. v. Laue, diese Zeitschr. 18, 542, 1917; siehe auch R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, S. 57. Braunschweig 1920.
4) R. Fürth, diese Zeitschr. 20, 350, 1919.
5) Ph. Frank, Naturw. Zeitschr. „Lotos", S. 64, Prag 1916.
6) R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, S. 55; siehe auch H. A. Lorentz, Les Théories statistiques en Thermodynamique, S. 94.

1) $(\overline{\delta_\alpha^2})_\beta$ bedeutet das mittlere relative Schwankungsquadrat der Größe α bei konstantem β, oder die partielle Schwankung von α und $\overline{\delta_\alpha^2}$ das totale Schwankungsquadrat von α.

d) die Energieschwankungen von Laue

$$\overline{\delta_U^2} = \frac{kT_0 v_0}{\Delta v U_0^2}\left\{-\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}} + c_v T_0\right\}. \quad (5)$$

wo U_0 die Energie des Teilvolumens bedeutet.

Man kann alle diese Formeln auch noch auf andere Weise[1]) begründen. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß man sie sehr einfach mit Hilfe der Formel für die kanonische Verteilung erhalten kann.

Kanonische Gesamtheit.

Eine Gesamtheit, die streng auf die Energiefläche $U = U_0$ beschränkt ist, nennt man nach Gibbs eine „mikrokanonische Gesamtheit“. Es wird aber für das Resultat gleichgültig sein, ob wir den zu betrachtenden Systemen der Gesamtheit exakt die Energie U_0 zuschreiben, oder ob wir ihnen ein kleines Energieintervall zwischen U_0 und $U_0 + dU_0$ zubilligen; das Ergebnis wird dadurch nur um kleine Größen höherer Ordnung geändert. Es ist dann im ganzen Phasenraum die Phasendichte $\varepsilon = 0$, mit Ausnahme der Schale zwischen U_0 und $U_0 + dU_0$, wo ε unstetig auf die konstante Phasendichte ε_0 springt.

Unter einer „kanonischen Gesamtheit“ versteht man hingegen bekanntlich eine solche, bei der jedem Punkte des Phasenraumes eine endliche und von Null verschiedene Dichte zugeschrieben wird, derart, daß die Dichteverteilung eine stetige ist, U auf der betrachteten Energiefläche U_0 ein Maximum hat und auf beiden Seiten rasch nach einer Exponentialfunktion abnimmt. Das betrachtete System wird dann nicht exakt auf der Energiefläche bleiben, sondern sich im Laufe der Zeit mehr oder weniger von ihr entfernen, indem seine Energie um den Wert $U = U_0$ schwankt, wobei die relative Häufigkeit dieser Schwankungen durch die Phasendichte gemessen wird. Diese „Dispersion“ der Phasendichte um ihren Maximalwert wird hervorgebracht durch Schwankungen der Lage- und Geschwindigkeitskoordinaten der einzelnen Bestandteile des betrachteten Systems. Den Energieschwankungen bei konstantem Volumen entspricht dabei offenbar die Dispersion des Phasenraumes bei konstanten Lagekoordinaten, den Energieschwankungen bei konstanter Temperatur, die Dispersion bei konstanten Geschwindigkeitskoordinaten.

1) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en Thermodynamique, S. 38; Darwin u. Fowler, Phil. Mag., September 1922 usw.

Temperaturschwankungen bei konstantem Volumen.

Bezeichnen wir die Energie eines beliebigen Systems der kanonischen Gesamtheit mit U, ihren Mittelwert mit $\overline{U}$, so ist

$$U = \overline{U} + \xi, \quad (6)$$

wo ξ die Abweichung der Energie U von ihrem Mittelwert $\overline{U}$ bedeutet. ξ hat natürlich mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Werte, so daß die „mittlere Abweichung“

$$\overline{\xi} = 0$$

ist; dagegen ist das „mittlere Abweichungsquadrat“ $\overline{\xi^2}$ von Null verschieden.

Nach (6) haben wir

$$U^2 = (\overline{U})^2 + \xi^2 + 2\xi \cdot \overline{U}. \quad (7)$$

Dann ist die Dispersion in der kanonischen Verteilung[1])

$$\overline{\delta_U^2} = \frac{\overline{\xi^2}}{(\overline{U})^2} = \frac{\overline{U^2} - (\overline{U})^2}{(\overline{U})^2}.$$

Wir nehmen nun hier und im folgenden an, daß das betrachtete physikalische System ein sehr kleiner Teil einer großen Gesamtheit sei, mit der das System in statistischem Gleichgewichte steht. Dem System und der Gesamtheit kommt die gleiche mittlere Energie $\overline{U}$ zu, so wie auch die Mittelwerte aller beobachtbaren physikalischen Parameter für beide identisch sind. Das System möge wegen seiner Kleinheit die Eigenschaft haben, daß ihm in allen seinen Teilen die gleichen Werte der Energie, des Druckes, der Dichte, der Temperatur usw. zukommen.

Es werden daher bei konstantem Volumen die relativen Schwankungen von Energie und Temperatur gleich groß sein, also

$$(\overline{\delta_U^2})_v = (\overline{\delta_T^2})_v. \quad (8)$$

Daraus folgt

$$(\overline{\delta_T^2})_v = \left(\frac{\overline{U^2} - (\overline{U})^2}{(\overline{U})^2}\right)_v. \quad (9)$$

Die Mittelwerte der Energie und ihres Quadrates ergeben sich aus der Formel für die kanonische Gesamtheit bei konstantem Lagenraum zu

$$\left.\begin{aligned} (\overline{U})_v &= \frac{\int U e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_p}{\int e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_p}, \\ (\overline{U^2})_v &= \frac{\int U^2 e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_p}{\int e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_p}, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

1) l. c.

wo

$$\Delta\tau = (\Delta q_1 \ldots \Delta q_{nf})(\Delta p_1 \ldots \Delta p_{nf}) = \Delta\tau_q \cdot \Delta\tau_p.$$

Setzen wir $\frac{1}{\Theta} = x$, so ergibt sich

$$\int e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_p = \int e^{-Ux} \Delta\tau_p = J, \tag{11}$$

woraus mit Rücksicht auf (10) folgt

$$\left.\begin{aligned} \overline{U} &= -\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx}, \\ \overline{U^2} &= \frac{1}{J}\frac{d^2 J}{dx^2}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Dann ist

$$\left.\begin{aligned} \overline{\xi^2} &= \overline{u^2} - (\overline{u})^2 = \frac{1}{J}\frac{d^2J}{dx^2} - \frac{1}{J^2}\left(\frac{dJ}{dx}\right)^2 = \\ &= \frac{d}{dx}\left(\frac{\frac{dJ}{dx}}{J}\right) = -\frac{d\overline{U}}{dx}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

oder endlich, wenn wir für x wieder $\frac{1}{\Theta}$ einführen:

$$\overline{U^2} - (\overline{U})^2 = \Theta^2 \frac{\partial \overline{U}}{\partial \Theta}.$$

(9) wird damit

$$(\overline{\delta_T^2})_v = \frac{\Theta^2 \frac{\partial \overline{U}}{\partial \Theta}}{(\overline{U})^2}. \tag{14}$$

Nun besteht zwischen den Mittelwerten der kinetischen Energie $\overline{E}$ und der potentiellen Energie $\overline{\Phi}$ ein endliches Verhältnis, so daß wir mit Einführung eines endlichen Proportionalitätsfaktors γ schreiben können

$$\overline{U} = \gamma \overline{E},$$

d. h. mit Rücksicht auf das Äquipartitionstheorem

$$\overline{U} = \gamma \frac{nf}{2}\Theta, \tag{15}$$

wo n die Anzahl der Moleküle des Systems und f die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls bedeutet.

Daraus folgt gemäß (14) und (9)

$$(\overline{\delta_T^2})_v = \frac{2}{\gamma n f}. \tag{16}$$

Im Falle idealer Gase ist $\overline{\Phi}$ gleich Null, d. h. $\gamma = 1$; also haben wir

$$(\overline{\delta_T^2})_v = \frac{2}{nf}. \tag{17}$$

(17) stimmt mit der Hauerschen Formel (3) überein, wenn man $f = 3$ setzt.

Druckschwankungen bei konstanter Temperatur.

Analog zu (9) erhalten wir für die Druckschwankung bei konstanter Temperatur

$$(\overline{\delta_p^2})_T = \left(\frac{\overline{p^2} - (\overline{p})^2}{(\overline{p})^2}\right)_T \text{[1]}, \tag{18}$$

worin die Mittelwerte gegeben sind durch

$$\left.\begin{aligned} (\overline{p})_T &= \frac{\int \frac{\partial U}{\partial v} e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q}{\int e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q}, \\ (\overline{p^2})_T &= \frac{\int \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)^2 e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q}{\int e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q} \text{[2]}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Setzt man, wie in (11)

$$\int e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q = J', \tag{20}$$

so ergibt die Differentiation von J' nach v die folgenden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial J'}{\partial v} &= -\frac{1}{\Theta}\int \frac{\partial U}{\partial v} e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q, \\ \frac{\partial^2 J}{\partial v^2} &= +\frac{1}{\Theta^2}\int \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)^2 e^{-\frac{U}{\Theta}} \Delta\tau_q. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Mit diesen Ausdrücken bilden wir $\overline{p}$ und $\overline{p^2}$ in (19)

$$(\overline{p})_T = -\frac{\Theta \frac{\partial J'}{\partial v}}{J'}, \quad (\overline{p^2})_T = +\frac{\Theta^2 \frac{\partial^2 J'}{\partial v^2}}{J'}.$$

Dann wird

$$\overline{p^2} - (\overline{p})^2 = \Theta^2 \frac{d}{\partial v}\left(\frac{\frac{\partial J'}{\partial v}}{J'}\right) = -\Theta \frac{\partial \overline{p}}{\partial v}. \tag{22}$$

Für ein ideales Gas ist

$$\overline{p} = \frac{n\Theta}{v} \text{[3]}, \tag{23}$$

daher

$$\overline{p^2} - (\overline{p})^2 = +\Theta^2 \frac{n}{v^2},$$

woraus folgt

$$(\overline{\delta_p^2})_T = \left(\frac{\overline{p^2} - (\overline{p})^2}{(\overline{p})^2}\right)_T = \frac{1}{n}, \tag{24}$$

worin n die Anzahl der Moleküle des Systems bedeutet.

---

1) l. c.

2) Cl. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik, S. 445. Berlin 1921.

3) l. c., S. 447.

Zusammenhänge zwischen den verschiedenen partiellen Schwankungen.

Aus der Zustandsgleichung für ideale Gase

$$pv = RT$$

erhalten wir durch logarithmische Differentiation

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

und daraus durch Quadrieren und Mittelbilden

$$\frac{\overline{\Delta p^2}}{p^2} + \frac{\overline{\Delta v^2}}{v^2} + \frac{2\overline{\Delta p \Delta v}}{pv} = \frac{\overline{\Delta T^2}}{T^2}. \tag{25}$$

Aus dieser allgemein gültigen Beziehung (25) können wir folgende Spezialfälle ableiten:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad (\overline{\delta_p^2})_T = (\overline{\delta_v^2})_T, \\ &\text{b)} \quad (\overline{\delta_p^2})_v = (\overline{\delta_T^2})_v, \\ &\text{c)} \quad (\overline{\delta_v^2})_p = (\overline{\delta_T^2})_p, \\ &\text{d)} \quad \overline{\delta_v^2} = \overline{\delta_\varrho^2}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Hieraus sieht man zum Beispiel sogleich mit Hilfe von (2) und (24), daß die Smoluchowskische Dichteschwankung gleich ist der isothermen Druckschwankung. In der Tat kommen wir auf unserem Herleitungswege zum selben Resultat, wie Smoluchowski.

Fürthsche Druckschwankungen.

Der allgemeine Ausdruck für die totale Druckschwankung lautet

$$\overline{\delta_p^2} = (\overline{\delta_p^2})_T + (\overline{\delta_p^2})_v, \tag{27}$$

woraus sich mit Benutzung von (26b) ergibt

$$\overline{\delta_p^2} = (\overline{\delta_p^2})_T + (\overline{\delta_T^2})_v.$$

Mit Hilfe der Formeln (17) und (24) erhalten wir

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{1}{n} + \frac{2}{fn} = \frac{f+2}{f} \cdot \frac{1}{n} = \frac{\varkappa}{n}, \tag{28}$$

wo $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$, f = Anzahl der Freiheitsgrade des Moleküls und n = Anzahl der Moleküle. Formel (28) stimmt in der Tat mit den Fürthschen Druckschwankungen (4) überein.

Isotherme Dichte- oder Druckschwankungen im kritischen Punkte eines Gases.

Wie bekannt zeigen Gase in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes eine blaue Opaleszenz, die schon seit langem bekannt war und deren Messung von Keesom[1]) u. a. eine quantitative Prüfung der Einstein-Smoluchowskischen Beugungsformel liefert. Der kritische Punkt ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß die kritische Isotherme in ihm eine horizontale Tangente und einen Wendepunkt besitzt, d. h. daß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_K = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_K = 0.$$

Daraus folgt mit Rücksicht auf (22), daß im kritischen Zustand $\overline{p^2} - (\overline{p})^2$ gleich Null ist. Wir müssen also die Dispersion in einer höheren Ordnung, am einfachsten in der vierten, berechnen, um ein Maß für die kritischen Dichteschwankungen zu erhalten.

Man sieht leicht, analog der Überlegung auf S. 431, daß für die kritische Dichte- oder Druckschwankung die folgende Formel gilt

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \left(\frac{\overline{p^4} - (\overline{p})^4}{(\overline{p})^4}\right)_T. \tag{29}$$

Aus dem oben abgeleiteten Werte für $\overline{p}$

$$\overline{p} = -\frac{\Theta \frac{\partial J'}{\partial v}}{J'}$$

erhält man durch Differentiation nach v die folgenden Beziehungen

$$\frac{\partial \overline{p}}{\partial v} = -\frac{\Theta \frac{\partial^2 J'}{\partial v^2}}{J'} + \frac{\Theta \left(\frac{\partial J'}{\partial v}\right)^2}{J'^2}, \tag{30}$$

$$\frac{\partial^2 \overline{p}}{\partial v^2} = -\frac{\Theta \frac{\partial^3 J'}{\partial v^3}}{J'} + 3\frac{\Theta \frac{\partial^2 J'}{\partial v^2}\frac{\partial J'}{\partial v}}{J'^2} - 2\frac{\Theta \left(\frac{\partial J'}{\partial v}\right)^3}{J'^3}, \tag{31}$$

$$\frac{\partial^3 \overline{p}}{\partial v^3} = -\frac{\Theta \frac{\partial^4 J'}{\partial v^4}}{J'} + 4\frac{\Theta \frac{\partial^3 J'}{\partial v^3}\frac{\partial J'}{\partial v}}{J'^2} + 3\frac{\Theta \left(\frac{\partial^2 J'}{\partial v^2}\right)^2}{J'^2} - 12\frac{\Theta \left(\frac{\partial J'}{\partial v}\right)^2 \frac{\partial^2 J'}{\partial v^2}}{J'^3} + 6\frac{\Theta \left(\frac{\partial J'}{\partial v}\right)^4}{J'^4}. \tag{32}$$

Aus (22) und (23) erhält man

$$\overline{p^2} = \frac{n\Theta^2}{v^2}(1+n). \tag{33}$$

Setzt man dies in (31) ein, so ergibt sich mit Benutzung von (23)

$$\overline{p^3} = \frac{n\Theta^3}{v^3}(2 + 3n + n^2) \tag{34}$$

und daraus wieder durch Einsetzen in (32) mit Benutzung von (23)

---

1) Keesom, Ann. d. Phys. 35, 591, 1911.

$$\left.\begin{aligned}\overline{p^4} = \frac{6n\Theta^4}{v^4} + 4\frac{n\Theta}{v}\cdot\frac{n\Theta^3}{v^3}(2+3n+n^2) + \\ + 3\cdot\frac{n^2\Theta^4}{v^4}(1+2n+n^2) - 12\frac{n^2\Theta^2}{v^2}\cdot \\ \cdot\frac{n\Theta^2}{v^2}(1+n) + 6\frac{n^4\Theta^4}{v^4}.\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Man erhält so schließlich

$$\overline{p^4} - (\overline{p})^4 = 6\frac{n^3\Theta^4}{v^4} + 11\frac{n^2\Theta^4}{v^4} + 6\frac{n\Theta^4}{v^4}.$$

Beschränkt man sich auf das erste Glied, so ergibt sich mit Rücksicht auf (29) und (23)

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \frac{6}{n} \quad (36)$$

oder

$$|\overline{\delta_p}| = \frac{1{,}56}{\sqrt[4]{n}},$$

in sehr naher Übereinstimmung mit der Formel von Smoluchowski[1]).

Kritische Temperaturschwankungen.

Da, wie schon erwähnt, in der Nähe des kritischen Zustandes die Schwankungen sehr groß werden müssen, so wird $\frac{\overline{U^2} - (\overline{U})^2}{(\overline{U})^2}$ gegenüber $\frac{\overline{U^4} - (\overline{U})^4}{(\overline{U})^4}$ zu vernachlässigen sein und die kritische Temperaturschwankung wird gegeben sein durch

$$(\overline{\delta_T^4})_v = (\overline{\delta_U^4})_v = \frac{\overline{U^4} - (\overline{U})^4}{(\overline{U})^4}. \quad (37)$$

Auf ähnlichem Wege wie bei den kritischen Druckschwankungen kann hieraus gefunden werden

$$(\overline{\delta_T^4})_v = \frac{12}{nf}\,^{2}). \quad (38)$$

wo wieder f die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls und n die Zahl der Moleküle bedeutet.

Für die totale kritische Druckschwankung erhält man aus (36) und (38) mit Rücksicht auf (27) und (26b)

$$\overline{\delta_p^4} = \frac{6}{n} + \frac{12}{nf} = \frac{6\varkappa}{n}, \quad (39)$$

wo wieder

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

II.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Schwankungen eines idealen Gases im allgemeinen Zustande abgeleitet. In diesem Abschnitt wollen wir bloß die Dichte- und Druckschwankungen eines realen Gases bei konstanter Temperatur behandeln.

Analog zu (19) erhalten wir den Mittelwert des Druckes eines realen Gases

$$\overline{p_1} = \frac{\int\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v} + \frac{\partial U}{\partial v}\right)e^{-\frac{\Phi+U}{\Theta}}\Delta\tau_q}{\int e^{-\frac{\Phi+U}{\Theta}}\Delta\tau_q}. \quad (40)$$

worin Φ die potentielle und U die kinetische Energie bedeuten. Wie in (22) erhalten wir

$$\overline{p_1^2} - (\overline{p_1})^2 = -\Theta\frac{\partial\overline{p_1}}{\partial v} \quad (41)$$

und daraus

$$(\overline{\delta_{p1}^2})_T = -\frac{\Theta\frac{\partial\overline{p_1}}{\partial v}}{(\overline{p_1})^2}. \quad (42)$$

Substituieren wir hier p_1 aus der van der Waalsschen Gleichung

$$p_1 = \frac{n\Theta}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (43)$$

mit den beiden Konstanten a und b, so erhalten wir bei Beschränkung auf die Glieder 1. Ordnung

$$(\overline{\delta_{p1}^2})_T = \frac{1}{n}\left(1 + \frac{2ab}{n\Theta v^2}\right).$$

Wird hierin das zweite Glied vernachlässigt, so bleibt

$$(\overline{\delta_{p1}^2})_T = \frac{1}{n} \quad (44)$$

in Übereinstimmung mit (24).

Mit Hilfe von (43) erhält man ferner als Analogon zu (25) bei konstanter Temperatur

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Delta p_1^2}{p_1^2} = \frac{\left(\frac{n\Theta\Delta v}{(v-b)^2} - \frac{2a\Delta v}{v^3}\right)^2}{\left(\frac{n\Theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)^2} = \\ = \frac{\Delta v^2}{(v-b)^2}\left(1 - \frac{2a}{n\Theta v}\right),\end{aligned}\right\} \quad (45)$$

wenn man die Entwicklung bis zu dem Gliede erster Ordnung treibt. Daraus folgt offenbar

$$(\overline{\delta_{p1}^2})_T = (\overline{\delta_v^2})_T\left(1 + \frac{2b}{v}\right)\left(1 - \frac{2a}{n\Theta v}\right). \quad (46)$$

Aus (43) erhalten wir ferner für die kubische Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{v\left[-\frac{n\Theta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}\right]},$$

1) Cl. Schäfer, l. c. S. 485.
2) K. C. Kar, Phys. Rev. June 1923.

oder nach einfacher Umformung

$$\beta = \frac{1}{\frac{n\Theta}{v}\left(1+\frac{2b}{v}\right)\left(1-\frac{2a}{n\Theta v}\right)}. \qquad (47)$$

Durch Kombination der Gleichungen (44), (46) und (47) ergibt sich ohne weiteres

$$(\overline{\delta_v^2})_T = \frac{\beta\Theta}{v} \qquad (48)$$

in Übereinstimmung mit der Formel von Boltzmann[1]). Da für ideale Gase $\beta = \frac{1}{p}$, so wird

$$(\overline{\delta_v^2})_T = \frac{1}{n},$$

wie früher gezeigt wurde.

Auf ähnliche Weise erhält man mit Rücksicht auf (36) und (46) die kritischen Schwankungen der Dichte

$$(\overline{\delta_v^4})_T = \frac{6n\Theta^2\beta^2}{v^2}. \qquad (49)$$

1) L. Boltzmann, Wiener Ber. **63**, 397, 1871.

Kalkutta, Indien.

(Eingegangen 10. Juli 1923.)

Experimentelle Prüfung der Oseenschen Theorie des natürlichen Drehungsvermögens optisch aktiver Lösungen.

Von Alize Gumprich.

Für das Drehungsvermögen einer optisch aktiven Substanz in einer Flüssigkeit hat Oseen[1]) die Formel abgeleitet

$$[\Omega]:(n^2+2) = \text{const},$$

wo $[\Omega]$ die spezifische Drehung und n den Brechungskoeffizienten bedeuten. Hierbei wird vorausgesetzt, daß kein Teil der aktiven Moleküle in der Flüssigkeit miteinander oder mit den nicht aktiven Molekülen zu Komplexen zusammentritt.

Wann diese Bedingungen erfüllt sind, wissen wir nicht. Da wir den molekularen Bau der Lösungen nicht kennen, d. h. nicht wissen, ob das Molekül des gelösten Stoffes sich mit den Molekülen des Lösungsmittels (Hydraten, Alkoholaten, Benzolaten usw.) vereinigt oder ob bzw. wann dies nicht der Fall ist, so kann jede Abweichung von der Oseenschen Formel hierauf zurückgeführt werden. Falls wir aber für ein und denselben Stoff in den verschiedensten Lösungsmitteln durch Extrapolation denselben Wert für die spezifische Drehung der reinen, ungelösten Substanz erhalten, so kann man sicher sein, daß entweder in diesem Fall sich keine Komplexe bilden oder jedenfalls, daß die Komplexbildung diejenigen Faktoren, welche die Drehung bedingen, nicht beeinflußt. Ein solcher Stoff ist nach den Untersuchungen von Landolt[1]) der Kampfer.

1) Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 1, 1915.

Die zweite Bedingung, welche nach Oseen erfüllt sein muß, ist, daß kein Teil der aktiven Moleküle zu größeren Molekularaggregaten zusammentritt. Diese Bedingung ist jedenfalls bei kleinen Konzentrationen erfüllt, und bei Kampfer sogar bei sehr konzentrierten Lösungen; denn nach den Bestimmungen von Beckmann[2]) zeigt Kampfer in Benzol bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen 26,6 Proz. ein normales Molekulargewicht.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich die Drehung und das Brechungsvermögen von Kampferlösungen untersucht, wobei ich mein besonderes Augenmerk auf die verdünnten Lösungen richtete. Bei diesen sind allerdings die experimentellen Fehler verhältnismäßig groß. Um aber trotzdem eine Entscheidung über die Gültigkeit der Oseenschen Formel fällen zu können, habe ich auch konzentriertere Lösungen untersucht und nun gesehen, ob die Abweichungen von der Oseenschen Formel einen Gang zeigen. Werden die Abweichungen mit der Verdünnung kleiner, so spricht dies zugunsten der Formel.

Während die Untersuchung im Gang war, erschien eine sehr sorgsame Arbeit über denselben Gegenstand von Paul Wetterfors[3]). Ich habe aber trotzdem meine Versuche nicht abgebrochen, weil ich auch verdünntere Lösungen in den Kreis meiner Beobachtungen gezogen habe. Meine Arbeit ergänzt somit die seine. Im voraus sei bemerkt, daß wir zu denselben Resultaten gelangen.

Die Versuchsanordnung war die übliche. Die Drehung der Polarisationsebene wurde mit einem Lippichschen Halbschattenpolarimeter neuster Konstruktion von Goerz gemessen und die Brechung mit einem Spektrometer von Heele mit einem Steinheilschen Lochprisma. Die gewünschten Wellenlängen wurden erhalten im Rot durch eine Reihe Lichtfilter, ferner die Na-Linie durch einen Brenner, dem $NaCl$ zugeführt wurde, und die Hg-Linien mittels einer Hg-Lampe; durch Farbenfilter wurden die Strahlen homogen gemacht. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgsam entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

1) Landolt, Das optische Drehungsvermögen.
2) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 717, 1888.
3) Wetterfors, Diss. Uppsala 1920; Zeitschr. f. Phys. **8**, 229, 1922.



Kampfer in Benzol.

	$t = 19^0$	$\lambda = 700$		$t = 19^0$	$\lambda = 589$	
c	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$
5,01	1,4920	22,10⁰	1,181	1,4998	39,41⁰	2,182
6,98	1,4916	22,31	1,250	1,4992	40,00	2,215
10,00	1,4910	22,70	1,270	1,4982	40,51	2,248
19,97	1,4876	23,81	1,370	1,4948	42,38	2,363
29,98	1,4848	24,95	1,411	1,4915	44,14	2,473
40,01	1,4816	26,27	1,493	1,4882	45,96	2,587
50,00	1,4783	27,35	1,561	1,4847	47,66	2,696

	$t = 19^0$	$\lambda = 546$		$t = 19^0$	$\lambda = 436$	
c	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$
5,01	1,5036	51,31⁰	2,826	1,5206	127,25⁰	6,843
6,98	1,5029	52,20	2,878	1,5199	128,12	6,896
10,00	1,5017	52,84	2,918	1,5185	129,49	6,984
19,97	1,4985	54,84	3,042	1,5142	133,50	7,247
29,98	1,4952	56,81	3,166	1,5094	138,03	7,549
40,01	1,4918	58,89	3,298	1,5057	142,59	7,820
50,00	1,4880	60,67	3,416	1,5008	146,78	8,117

Das Drehungsvermögen von Kampfer in Benzol ist namentlich für die *D*-Linie von einer großen Anzahl von Forschern untersucht worden (Foerster[1]), Golse[2]), Moreau[3]), Wetterfors[4])). Wie vorzüglich die Werte untereinander übereinstimmen, zeigt die folgende Tabelle:

c	10	20	30	40	50		
$[\Omega]_D$	41,29	43,05	44,77	46,51	48,27	Foerster	$t = 20^0$ C
„	40,86	42,69	44,43	46,01	47,69	Golse	$t = 18,5^0$ C
„	40,58	42,41	44,18	45,92	47,66	Golse	$t = 20,0^0$ C
„	40,57	42,36	44,15	45,94	47,70	Wettterfors	$t = 19,0^0$ C
„	40,83	42,25	—	—	—	Moreau	$t = 25\text{-}26^0$ C
„	40,51	42,38	44,14	45,96	47,66	Gumprich	$t = 19^0$ C

Am besten stimmen die Werte von Golse, Wetterfors und mir überein.

Die Versuche zeigen, daß der Oseensche Ausdruck $[\Omega]:(n^2+2)^2$ in keinem einzigen Fall eine Konstante ist, vielmehr nimmt der Wert bei allen Wellenlängen mit der Konzentration zu. Am stärksten ist dies ausgeprägt bei der Wellenlänge 436 μμ. Hier könnte man noch den Einwand erheben, daß diese Bestimmungen nicht zur Prüfung der Oseenschen Formel herangezogen werden dürfen, da wir uns schon in der Nähe der Absorption des Benzols befinden und die Theorie nur für eine schwach absorbierbare Flüssigkeit gilt, aber auch bei den roten und gelben Strahlen tritt die Diskrepanz zwischen Theorie und Erfahrung so deutlich zutage, daß auch nicht der geringste Zweifel obwalten kann, daß die Theorie nicht richtig ist. Trägt man in ein Koordinatennetz die Konzentrationen als Abszissen ein und die Oseenschen Konstanten als Ordinaten, so erhält man eine Gerade, die zur Abszissenachse geneigt ist. Die Oseensche Konstante ist somit eine Funktion der Konzentration und nimmt mit steigender Konzentration geradlinig zu. Hieraus kann man folgern, daß die Oseensche Formel auch nicht für die verdünntesten Lösungen gilt.

Oseen hat seine Formel durch Einführung einer Reihe von Vereinfachungen erhalten. Selbst wenn seine Theorie richtig wäre, ist daher zu erwarten, daß seine Formel die Versuche nicht genau wiedergibt. Mir scheint aber seine Formel der Form nach verfehlt zu sein, denn wie die obigen Versuche zeigen, nimmt bei den Benzollösungen n mit steigender Konzentration ab, $[\Omega]$ dagegen zu; es muß somit der Ausdruck $[\Omega]:(n^2+2)^2$ mit steigender Konzentration dauernd zunehmen.

Fassen wir das Ergebnis dieser Messungen und Betrachtungen zusammen, so ergibt sich, daß die Oseensche Formel bei Lösungen von Kampfer in Benzol, trotzdem diese Lösungen den von

1) Foerster, Ber. d. chem. Ges. 23, 2, 29, 81, 1890.
2) Golse, Thèse Bordeaux, S. 86.
3) Moreau, Thèse Lyon, S. 36.
4) Wetterfors, Diss. Uppsala 1920, S. 24.

Kampfer in Äthylalkohol.

	$t = 19^0$	$\lambda = 700$		$t = 19^0$	$\lambda = 589$	
c	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$
5,01	1,3638	25,96	1,742	1,3670	42,64	2,849
7,02	1,3669	26,12	1,745	1,3693	42,88	2,855
9,99	1,3700	26,34	1,752	1,3731	43,21	2,862
19,97	1,3816	26,97	1,765	1,3846	44,45	2,896
30,02	1,3923	27,34	1,775	1,3961	45,58	2,922
40,00	1,4038	28,17	1,793	1,4074	46,75	2,950
50,03	1,4151	28,83	1,799	1,4188	47,79	2,967

	$t = 19^0$	$\lambda = 546$		$t = 19^0$	$\lambda = 436$	
c	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$	n	$[\Omega]$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$
5,01	1,3696	54,83	3,620	1,3746	129,78	8,578
7,02	1,3717	55,18	3,662	1,3776	130,56	8,594
9,99	1,3748	55,51	3,684	1,3810	131,48	8,612
19,97	1,3865	56,88	3,697	1,3931	134,36	8,652
30,02	1,3979	58,71	3,702	1,4047	137,40	8,703
40,00	1,4096	59,56	3,746	1,4165	140,29	8,739
50,03	1,4197	60,96	3,780	1,4280	143,44	8,791

Oseen gestellten Bedingungen in hohem Maße genügen, versagt.

Der Grund für das Versagen ist leicht einzusehen. Wie der Versuch zeigt, nimmt $[\Omega]$ beim Kampfer mit steigender Konzentration in allen Lösungsmitteln zu. Das Brechungsvermögen der Lösung nimmt dagegen zu oder ab, je nach dem Verhältnis des Brechungsvermögens des Lösungsmittels zu dem des Kampfers. Ist das Brechungsvermögen des Lösungsmittels größer als das des Kampfers, so wird im allgemeinen der Brechungsindex der Lösung mit steigender Konzentration an Kampfer abnehmen, wie das bei den Lösungen in Benzol der Fall ist. Ist dagegen umgekehrt der Brechungsindex des Lösungsmittels kleiner als der des Kampfers, so wird bei steigender Konzentration an Kampfer der Brechungsindex der Lösung größer werden. In diesem Fall werden also sowohl $[\Omega]$ als auch n gleichzeitig zunehmen, und es ist eventuell eine Konstanz des Oseenschen Ausdrucks zu erwarten.

Auf Grund dieser Überlegungen wurden noch Messungen in alkoholischen Lösungen durchgeführt.

Trotzdem bei diesen alkoholischen Lösungen sowohl n als auch $[\Omega]$ mit steigender Konzentration zunehmen, kann von einer Konstanz des Oseenschen Ausdrucks keine Rede sein. Auch bei den verdünnten Lösungen versagt die Formel. Dasselbe gilt auch von den Lösungen in Azeton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, wie die Rechnung auf Grund der Messungen von Golse zeigte.

In der Literatur finden sich noch zahlreiche Messungen, die zur Prüfung der Oseenschen Formel benutzt werden können, z. B. von Livens[1]), Peacock[2]) u. a.

Ich habe sie behufs Prüfung der Oseenschen Formel berechnet, aber in keinem einzigen Fall eine Konstanz gefunden. Als einen besonderen eklatanten Fall für die Abweichungen teile ich die folgende Tabelle mit:

Weinsäure in Wasser.

	c	n_D	$[\Omega]_D$	$[\Omega]:(n^2+2)^2$
$t = 14{,}5^0$	1,07	1,3349	14,733	1,030
	2,87	1,3369	14,224	0,992
	4,94	1,3395	13,836	0,961
	7,14	1,3423	13,532	0,936
	7,55	1,3428	13,460	0,923
	10,28	1,3462	13,053	0,898
$t = 20^0$	2,02	1,3356	14,855	1,039
	5,01	1,3392	14,295	0,993
	10,02	1,3451	13,553	0,933
	20,05	1,3565	12,216	0,828
	30,09	1,3686	10,968	0,731
	40,09	1,3801	9,771	0,642
	50,11	1,3910	8,697	0,561
	60,04	1,4023	7,828	0,497

In diesem Fall ändert sich die Oseensche Konstante um über 100 Proz. Dies ließ sich vielleicht auf Dissoziation usw. zurückführen, aber bei den Kampferlösungen in Benzol kommt dieser Faktor nicht in Frage.

Ergebnisse.

1. Es wurden die Drehungen und Brechungsindizes einer Reihe von Kampferlösungen be-

1) Livens, Phil. Mag. **25**, 817, 1913; **26**, 362, 535, 1913; **27**, 468, 994, 1914; diese Zeitschr. **15**, 385, 1914.
2) Peacock, Journ. chem. Soc. **105**, 2782, 1914; **107**, 1547, 1915.



stimmt und mit Hilfe derselben der Oseensche Ausdruck: $[\Omega]:(n^2+2)^2=$ konst. geprüft.

2. In keinem Fall ergab sich, wie es die Oseensche Theorie verlangt, eine Konstante. Dasselbe Ergebnis hat bereits Wetterfors festgestellt.

3. Die Berechnung der Messungen von anderen Forschern führt zu demselben Ergebnis wie 2.

4. Die Formel von Oseen erscheint mir der Form nach verfehlt; denn durch passende Wahl des Lösungsmittels kann man es stets erreichen, daß $[\Omega]$ und n sich mit der Konzentration in entgegengesetztem Sinne ändern; dann sind natürlich die Abweichungen von der Konstanz besonders groß.

Herrn Geheimrat Gerhard Schmidt danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Hilfe bei der Ausführung derselben.

Münster i. W., 30. Juli, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 6. August 1923.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BONN VOM 16.—22. SEPTEMBER 1923.

Erich Rumpf (Graz), Das Verschwinden des Benedicks-Effektes im Vakuum.

Seit 1851 gilt der Satz von Magnus, nach dem in einem homogenen metallischen Leiter auf keine Weise allein durch Temperaturdifferenzen stromliefernde Potentialdifferenzen hervorgerufen werden können[1]). Zunächst ist dieser Satz auf Grund experimenteller Erfahrungen aufgestellt worden, weshalb es nicht ausgeschlossen ist, daß er durch die seither weit fortgeschrittenen Meßmethoden umgestoßen wird.

Seit 1916 sind nun durch Herrn C. Benedicks in Stockholm eine Reihe von Versuchen[2]) angegeben worden, die den Zweck haben, diesen Satz zu widerlegen, d. h. einen thermoelektrischen Homogen-Effekt nachzuweisen. Gewissermaßen als Experimentum crucis muß wohl eine seit über 100 Jahren[3]) bekannte Erscheinung angesehen werden, die Benedicks neu aufgreift, bei der Thermoströme galvanometrisch unmittelbar beobachtbar sind, die wohl seither mit dem Namen Benedicks-Effekt bezeichnet werden. Ich meine das sogenannte feste Drosselkreuz, das einfach aus zwei einander kreuzweise berührenden Drähten aus dem zu untersuchenden Metall besteht, die mit einem Galvanometer verbunden sind. Erwärmt man einen der beiden Drähte nahe der Berührungsstelle, so wird diese nicht nur erwärmt, sondern erhält auch ein schroffes Temperaturgefälle, das eben nach Benedicks Ursache der nun entstehenden Galvanometerausschläge sein soll. Die Richtung dieser Ausschläge ist außer von der Richtung des Temperaturgefälles wesentlich abhängig von dem untersuchten Drahtmaterial. Benedicks bezeichnet die Metalle als positiv, bei denen der Strom vom geheizten Draht durch das Galvanometer zum ungeheizten Draht fließt, und er entdeckte, daß das so gewählte Vorzeichen dieses Benedicks-Effektes identisch ist mit dem des Thomson-Effektes des betreffenden Metalles. Demnach sind positiv: *Cu*, *Ag*, *Au* usw., negativ *Pd*, *Hg* usw.

Also auch an Quecksilber fand Benedicks den Effekt, worin er mit Recht eine Stütze seiner Ansicht sieht, daß es sich um einen Homogen-Effekt handelt. Freilich muß hier die Anordnung etwas anders getroffen werden, weil ja Quecksilber sich nicht in Drahtform herstellen läßt. Er diskutiert hier die Fehlermöglichkeiten besonders eingehend durch, hat aber doch, wie mir scheint, eine übersehen.

Nach den eingehenden Überlegungen und Untersuchungen bin ich nämlich zum Schluß gekommen, daß der Benedicks-Effekt (wenn nicht zur Gänze, so doch zum größten Teil) kein Homogen-Effekt, sondern ein Gas-Effekt ist. Mit anderen Worten: daß die hier auftretenden stromliefernden Potentialdifferenzen von einem heterogenen Thermoelement herrühren, das aus einem gasärmeren und einem gasreicheren Metallstück besteht, wobei das heißere Metallstück als das gasärmere anzusehen ist; das schroffe Temperaturgefälle bildet die geheizte „Lötstelle".

Ich begründe diese meine Anschauung durch folgende drei Punkte.

1) Baedeker, Sammlung Wissenschaft H. 35, S. 61.
2) Ann. d. Phys. **55**, 1, 103, 1918; **62**, 185, 1920.
3) C. Benedicks, Kritische Studien ..., Arkiv för Mathematik, Astronomi och Fysik. Stockholm, Berlin (Friedländer), London, Paris, Bd. **14**, Nr. 20, 1919.

I. Alle diesbezüglichen Benedicksschen Beobachtungen gestatten ungezwungen diese Deutung. So möchte ich z. B. besonders auf die Benedicksschen Untersuchungen mit dem wichtigsten Metall, Quecksilber, hinweisen, wo es Benedicks erst gelang, sichere Galvanometerausschläge zu erreichen, nachdem er aus anderen Gründen poröse Behälter (Asbest usw.) wählte, während die Galvanometerausschläge mit Behältern aus Glasröhren sehr unsicher und klein waren. Herr Benade[1]) konnte mit einer Apparatur aus Glas, die sonst geeignet scheint, den Benedicks-Effekt zu zeigen, gar keine Ausschläge an seinem Galvanometer bekommen.

II. Palladium ist meines Wissens das einzige Metall, von dem Thermokräfte Metall gegen Metall plus Gas bekannt sind. Ich habe den Benedicks-Effekt von Palladium in Luft, Leuchtgas und Wasserstoffatmosphären untersucht. In allen drei Gasen hat er die gleiche Richtung und Größenordnung; die Richtung ist dieselbe wie beim $Pd \mid Pd + H_2$-Thermoelement, die neuerdings Herr Heimburg[2]) nachgeprüft hat, wenn man eben den geheizten Palladiumdraht als den gasärmeren annimmt.

III. Ich habe den Benedicks-Effekt von Kupfer im luftverdünnten Raum untersucht. Nähere Angaben sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Hier will ich nur mitteilen, daß sich eine deutliche Abhängigkeit der Galvanometerausschläge vom Gasdruck ergeben hat. Quantitative Beobachtungen sind sehr schwer; man kann aber etwa sagen: Wird der Benedicks-Effekt bei Atmosphärendruck mit 1 bezeichnet, so ist er bei 2 mm Hg etwa $\frac{1}{2}$, bei 0,0002 mm Hg etwa $\frac{1}{10}$. Damit ist wohl sicher eine deutliche Gaswirkung festgestellt.

Betrachtet man die hier vorgebrachten drei Punkte[3]), so wird man sagen müssen, daß der Benedicks-Effekt kein Homogen-Effekt, sondern vorwiegend ein Gas-Effekt ist, und daß damit eine seit mehr als 100 Jahren immer wieder viel untersuchte Erscheinung ihre Deutung gefunden hat, der Satz von Magnus also nicht widerlegt ist[4]). Trotzdem glaube ich, daß dem Effekt eine hervorragende Bedeutung zukommt; die sichere Parallelität seines Vorzeichens mit dem des Thomson-Effektes gibt zu denken!

1) J. M. Benade, Phys. Rev. 18, 199, 1921. Allerdings meint Herr Benedicks, Benade hätte ein zu unempfindliches Galvanometer benutzt, wie er mir gütigst schriftlich mitteilte.

2) Fritz Heimburg, diese Zeitschr. 24, 149, 1923.

3) Übrigens sei auf die Arbeit von L. Pechinger, Wien. Ber. 131, 491, 1922, hingewiesen.

4) Herr Benedicks, dem ich von meiner Anschauung und meinen Versuchen brieflich berichtete, war so freundlich mir mitzuteilen, daß er sich dieser Ansicht nicht anschließen kann.

N. v. Raschevsky (Prag), Die Relativitätstheorie als eine der möglichen mathematischen Darstellungen der physikalischen Erscheinungen.

Hochansehnliche Versammlung!

Wenn heutzutage jemand über die Relativitätstheorie zu reden beginnt, so ist man von vornherein dazu geneigt, zu erwarten, daß er entweder sofort von der wichtigen Rolle, von den größten Vorzügen, vielleicht von ihrer Unentbehrlichkeit und einzigen Möglichkeit, kurz für sie sprechen wird; oder umgekehrt, daß seine Rede eine alles vernichtende Kritik dieser Theorie sein wird, begleitet im besten Falle mit einer Prophezeiung ihres baldigen Unterganges. Einen dritten Standpunkt gab es bisher fast gar nicht. Nun besteht aber die Tatsache, daß vom rein physikalischen Standpunkte, d. h. vom Standpunkte des Experimentes aus, welches ja immer die erste und letzte Instanz ist, an welche sich endgültig ein jeder, auch theoretischer Physiker, wenden muß, gegen die Relativitätstheorie nichts anzugreifen ist. Dies wird auch von vielen Gegnern anerkannt, welche daher ihren Angriff auf die Theorie von Seite der physikalischen Axiomatik und der Erkenntnistheorie wenden müssen.

Man hat sich aber bisher sehr wenig die Frage gestellt, ob das Experiment für die Relativitätstheorie etwas mehr leiste als gegen sie; ob diejenigen Tatsachen, welche durch den Versuch direkt bestätigt werden, wirklich so innig, so organisch mit den Grundpostulaten und Grundlagen der Theorie verbunden sind, daß aus ihrer experimentellen Bestätigung mit der zwingenden Notwendigkeit der formellen Logik über die empirische Bestätigung dieser Postulate zu schließen sei; ob es überhaupt einen Sinn hat, für oder gegen die Relativitätstheorie zu sein.

Zum ersten Male, inwiefern es mir bekannt ist, wurde diese Frage aufgestellt und beantwortet durch Hrn. Prof. Dr. Hugo Dingler in seinem bekannten Nauheimer Vortrage, in welchem er die Frage wiederum vom Standpunkte der physikalischen Axiomatik und Erkenntnistheorie aus untersucht und dabei die Behauptung aufstellt: die Relativitätstheorie sei empirisch unwiderlegbar, aber ebensowenig auch beweisbar.

Ich habe dieselbe Frage von einem mehr empirischen Standpunkte aus untersucht in meiner vor kurzem in der Zeitschr. f. Physik erschienenen Abhandlungen „Kritische Untersuchungen zu den physikalischen Grundlagen der Relativitätstheorie", welche ich hier für das folgende kurz erwähnen muß. Daß es kein ein-

ziges Experiment gibt, welches nicht in antirelativischer Weise erklärt werden könnte, ist nicht neu. Ich stellte mir die Aufgabe, zu untersuchen, wie sich die Sachen verhalten würden, wenn diejenigen Versuche, welche als Bestätigung der Relativitätstheorie allgemein anerkannt sind, gerade umgekehrte Resultate ergeben würden; und es stellte sich heraus, daß auch in diesem Falle ihre Deutungen vom Standpunkte der Relativitätstheoriepostulate aus möglich blieben, obwohl diese Möglichkeit in manchem Falle auf Kosten sehr großer Kompliziertheit der Erklärung erhalten werden sollte. Ich machte auch auf den eigenartigen Gedankengang der relativistischen Beweisführungen aufmerksam. Es wird nämlich stets eine gewisse Form der Naturgesetze im „Ruhsystem" angenommen und der Lorentztransformation unterworfen. Das Resultat wird experimentell geprüft. Die Lorentztransformation allein gelangt aber selbst zu einer experimentellen Prüfung niemals, und ein Widerspruch mit dem Experiment kann sowohl auf die Unrichtigkeit der Lorentztransformation, wie auf diejenige der Grundannahme zurückgeführt werden. Eine Bestätigung des Endresultates sagt uns auch nichts über die Richtigkeit der Lorentztransformation aus, weil ja zwei falsche Prämissen ein richtiges Resultat ergeben können. Aus dem Obenerwähnten kann nur ein einziger logischer Schluß gezogen werden: die Relativitätspostulate sind keine physikalischen Aussagen über Erscheinungen, sondern nur rein mathematische Konventionen, welche zur Darstellung der physikalischen Erscheinungen nötig sind und die Relativitätstheorie kann ebensowenig richtig oder falsch sein, als das eine oder das andere Koordinatensystem, welche wir bei der Behandlung verschiedener physikalischer Probleme fortwährend gebrauchen.

Nun ist es aber auch für mich ganz klar, daß zwischen dem konventionellen Charakter der Relativitätspostulate und demjenigen der mathematischen Postulate und Axiome doch ein wesentlicher Unterschied besteht. Als bestes Beispiel des Konventionalismus in der Mathematik betrachten wir die geometrischen Axiome und die nichteuklidischen Geometrien. Auf den konventionellen Charakter derselben hat mehrfach H. Poincaré hingewiesen, besonders eingehend in seiner „Science et hypothèse". Ob der Raum an und für sich euklidisch oder nichteuklidisch sei, darüber hat es keinen Sinn zu reden, weil eine jede Naturerscheinung von dem Standpunkte sowohl des einen, wie des anderen aus beschrieben werden kann. Man könnte sehr gut z. B. annehmen, daß die Metrik unseres Raumes nichteuklidisch sei, daß aber aus einem oder anderem Grunde unsere Maßstäbe verschiedenen Veränderungen unterworfen sind und nicht die wahre Metrik des Raumes wiedergeben. Die große Kompliziertheit und Unbequemheit dieser Auffassung springt sofort ins Auge und man wird dazu geführt, diejenige Geometrie dem Raume zuzuschreiben, bei welcher wir keine Nebenhypothesen über das Verhalten der Maßstäbe machen müssen. Diese nennen wir die natürliche Geometrie, und es ist wohl bekannt, daß bis heutzutage als solche die euklidische galt. Diese natürliche Geometrie hat aber nicht mehr die Abstraktion einer rein mathematischen Konstruktion. Sie ist vielmehr eine physikalische Aussage über das Verhalten der Maßstäbe, und das Wort „Geometrie" ist hier vielleicht nicht ganz geeignet.

Mangels etwas Besserem gebrauchen wir es doch, indem wir stets den Unterschied zwischen der mathematischen und der natürlichen Geometrie im Auge behalten. Es ist dann einleuchtend, daß der konventionelle Charakter nur die Eigenschaft der mathematischen Geometrie ist.

Nun wiederhole ich noch einmal, daß zwischen dem Konventionalismus der Relativitätstheorie und dem der mathematischen Geometrie ein Unterschied bestehe. Während bei der letzteren prinzipiell gar keine empirische Entscheidung zwischen der einen oder der anderen möglich ist und die Wahl einer bestimmten Geometrie ganz den Charakter der Wahl eines geeigneten Koordinatensystems hat, ist es mit der Relativitätstheorie anders. Es gibt kein realisierbares Experiment, welches für oder gegen die Relativitätspostulate entscheiden würde. Es gibt doch Gedankenexperimente, welche nie realisiert werden können, weil sie zum größten Teil im Prinzip mit einer Versetzung auf einen anderen Planeten verbunden sind, welche aber eine, wenn man sich so ausdrücken kann, „Gedankenmöglichkeit" geben, die Relativitätspostulate zu prüfen.

Die Untersuchung zeigt, daß der Grund dieser Eigenartigkeit in der prinzipiellen Unmöglichkeit, die „wahre" Lichtgeschwindigkeit zu messen, liegt, und dies deshalb, weil wir keine größere Geschwindigkeit kennen. Alle unsere Methoden ergeben uns nur eine Art mittlerer Geschwindigkeit beim Hin- und Hergehen des Lichtstrahles. Sogar die astronomischen Methoden, wie ich sie in der oben zitierten Arbeit ausführlich behandelt habe, ergeben uns diese Möglichkeit nicht, denn entweder, wie in den Betrachtungen Herrn de Sitters, dabei gar keine Messung vorliegt, oder wie in der Römerschen Methode noch Hypothesen zugrunde gelegt werden müssen, welche einer direkten experimen-

tellen Prüfung unzugänglich sind. Eine jede Aussage über die Lichtgeschwindigkeit kann also nur eine Konvention sein, und da mit diesen Aussagen auch unsere Messungen der Zeit sowie aller Geschwindigkeiten überhaupt aufs engste verknüpft sind, so entspringt daraus die Möglichkeit einer mehrfachen Darstellung aller physikalischen Erscheinungen. Haben wir festgelegt, daß wir über die Lichtgeschwindigkeit nur bestimmte Konventionen machen können, so bleibt nun zu untersuchen, welcher Art diese Konventionen sein können, und da einer jeden Konvention über die Lichtgeschwindigkeit eine bestimmte Darstellungsform des gesamten Weltbildes entspricht, so wird uns diese Untersuchung zeigen, welche Darstellungsformen noch neben der Einsteinschen Relativitätstheorie möglich sind.

Eine der einfachsten Konventionen, welche gemacht werden können, ist die Ritzsche. Man sieht sie allgemein durch die Betrachtungen Herrn de Sitters als widerlegt an. Nun muß aber besonders betont werden, daß vom rein logischen Standpunkte aus hier von einer Widerlegung keine Rede sein kann. Wir stehen vielmehr vor der Alternative, entweder anzunehmen, daß die Lichtgeschwindigkeit gemäß der Ritzschen Theorie gegeben ist und daß die Bewegung der entferntesten Doppelsterne keine Keplersche sei, daß dort also die gewöhnlichen astronomischen Gesetze nicht gelten; oder die Gültigkeit unseren astronomischen Gesetzen für alle unseren Instrumenten zugänglichen Teile des Weltalls anzunehmen, das Ritzsche Postulat aber abzugeben. Niemand wird natürlich einen Augenblick zweifeln, das letztere zu tun, obwohl die Wahl frei bleibt.

Die Ritzsche Konvention muß also als eine unbequeme und daher nicht geeignete verworfen werden.

Betrachten wir die Frage nur vom Standpunkte der Lichtgeschwindigkeit aus, so erscheint als einfachste Konvention sicher diejenige, welche der Lichtgeschwindigkeit denselben konstanten Wert in bezug auf jedes geradlinig gleichförmig bewegte Bezugssystem zuschreibt. Dies ist der Standpunkt der Einsteinschen Relativitätstheorie. Er erweist sich als einfach und bequem im Falle des de Sitterschen Problems, führt aber zur Verwerfung unserer klassischen Vorstellung über Raum und Zeit, was keineswegs als Beispiel einer großen Einfachheit anzusehen ist.

Als gewisser Gegensatz zu dieser Konvention tritt das Paschskysche Prinzip, welches die klassischen Vorstellungen über absoluten Raum und absolute Zeit behält, als Hodograph der Lichtgeschwindigkeiten aber ein gestrecktes Rotationsellipsoid mit der Lichtquelle im Brennpunkte annimmt. Die Vereinfachung durch Zurückkehrung an die klassischen Raum- und Zeitbegriffe wird hier durch eine größere Kompliziertheit der Grundkonvention erkauft, weil ja eine Sphäre stets einfacher als ein Ellipsoid ist. Man kann noch eine allgemeinere Konvention machen, welche unter Beibehaltung der klassischen Raumvorstellung dem Michelsonschen Versuche Genüge leistet. Sie ist durch die Formel

$$\sigma_\varphi = \frac{\sigma(v)}{1 \pm k(v, \varphi)}$$

gegeben, wo $k(v, \varphi)$ eine Funktion von v und φ ist, welche sich nach dem Argument φ in eine Kosinusreihe entwickelt. Alle hier besprochenen Konventionen bilden eine gemeinsame Kategorie, welche dadurch gekennzeichnet wird, daß die Lichtgeschwindigkeit längs des Strahles konstant ist. Wirft man diese Einschränkung weg, so erhält man noch eine unendliche Zahl von möglichen Konventionen, welche aber wie selbst, so auch in ihren Folgerungen höchst kompliziert und daher unbequem sind. Als Beispiel erwähne ich die von Herrn Lenard skizzierte Theorie, gegen welche vom Standpunkte des Experimentes und der Logik aus absolut nichts einzuwenden ist.

Alle hier besprochenen Konventionen können als Ausgangspunkte einer Darstellungsform der physikalischen Erscheinungen dienen, welche eben, weil sie nur Darstellungsformen sind, nie empirisch bestätigt oder widerlegt werden können. Obwohl dies schon aus der Unmöglichkeit der wahren Lichtgeschwindigkeitsmessung folgt, so bin ich mir doch ganz bewußt, daß man diese Ansicht nur dann allgemein teilen wird, wenn wirklich neue nicht-Einsteinsche Relativitätstheorien sowie Absoluttheorien geschafft werden und an ihnen ihre empirische Gleichwertigkeit erkannt wird. Dies ist Sache der Zukunft. Mit dem Aufbau einer auf dem Paschskyschen Prinzip begründeten systematischen Absoluttheorie bin ich fortwährend beschäftigt und hoffe sie bald den Fachgenossen mitteilen zu können. Ich erwähne hier nur kurz folgendes Resultat, welches bald in der Zeitschr. f. Physik erscheinen wird. Sucht man elektromagnetische Feldgleichungen aufzustellen, welche dem Paschsky-Prinzip genügen, so gelangt man formal zu den allgemein kovarianten E.M.-Feldgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie mit einer neuen Interpretierung derselben. Die g^{ik} sind hier neue Feldzustandsgrößen, welche den Charakter eines kontravarianten Tensors haben, welche aber nichts mit der Metrik zu tun haben und daher in einem kartesischem System nicht mehr

die üblichen Normalwerte annehmen. In analoger Weise könnte man auch die Einsteinschen Gravitationsgleichungen deuten. Man wird sofort erwidern, die ganze Theorie verliere an Einheitlichkeit und vielleicht Großartigkeit. Ja; sie gewinnt aber an Allgemeinheit, weil die Annahme, die g^{ik} seien irgendwelche Feldzustandsgrößen, allgemeiner ist als die Behauptung, sie seien die Bestimmungsstücke der Raum- und Zeitmetrik.

Zum Schluß betone ich noch einmal, daß ich mich nicht mit einer Kritik der Relativitätstheorie beschäftige, sondern nur mit Untersuchungen von ihrem wahren Platz im Gebäude der theoretischen Physik.

Ich denke, daß dieser Standpunkt für die Theorie selbst vorzüglicher ist. Mein Ziel ist nicht das Emporheben oder das Niederschlagen der einen oder der anderen Theorie, sondern möglichst den Weg zu der objektiven wissenschaftlichen Wahrheit zu finden, das Streben, welches uns hier alle vereinigt.

Diskussion.

Herr Lanczos: Der Herr Vortragende beachtet nicht den wesentlichen Unterschied zwischen einer Arbeitshypothese und einer Theorie. Eine Arbeitshypothese ist ein Gerüst, das aufgebaut und wieder abgebaut wird und beliebiger, dem jeweiligen Zweck entsprechenden Abänderungen fähig ist. Eine Theorie ist ein allgemeiner Grundplan, der entweder richtig ist oder nicht. Es ist ein Irrtum zu meinen, daß die Relativitätstheorie auf konventionellen Voraussetzungen beruht. Die große Stärke dieser Theorie besteht gerade in ihrer logischen Folgerichtigkeit, indem sie die rein logischen, von jeder Willkür freien Grundlagen der Differentialgeometrie zu den allgemeinen Grundlagen der Naturbetrachtung macht, so daß die Denknotwendigkeit zu einer Naturnotwendigkeit wird. Mag auch die Rolle der elektrischen Kräfte noch ungeklärt sein, so ergeben sich doch schon aus den allgemeinen Grundlagen eine Fülle von notwendigen Konsequenzen, die der experimentellen Prüfung sehr wohl zugänglich sind. Das Nichteintreffen irgendeiner Voraussage würde die ganze Theorie widerlegen können. Ebenso ist aber jede Bestätigung als starke Stütze für sie anzusehen.

Herr v. Raschevsky: Ich kann Herrn Lanczos nicht zustimmen, weil, wenn z. B. die Lichtablenkung einen nicht mit der Einsteinschen Formel übereinstimmenden Wert ergibt, man die Sache dadurch retten konnte, daß man, unter Beibehaltung der allgemeinen Kovarianz die Gravitationsgleichungen von höherer als zweiter Ordnung annimmt.

A. Landé (Tübingen), Schwierigkeiten in der Quantentheorie des Atombaues, besonders magnetischer Art.

Die Bohrsche Theorie nimmt an, daß die mechanischen Grundgesetze wenigstens in den stationären Zuständen der Elektronensysteme gültig seien. Man versuchte deshalb die Quantenbahnen mit Hinzuziehung der astronomischen Störungsmethoden zu berechnen. Aber besonders Bohr selbst hat oft darauf hingewiesen, daß wir vorbereitet sein müssen, nicht einmal bei den stationären Quantenbahnen die mechanischen Gesetze bestätigt zu finden, jedenfalls wenn es sich um gekoppelte Systeme handelt, d. h. um Systeme mit mehr als einem Elektron. Und in der Tat ist man bei dem einfachsten gekoppelten System, dem *He*-Atom, zwar zu einem ungefähren Bild über die den verschiedenen Spektraltermen zugrunde liegenden Bahnen gelangt, im einzelnen endigten aber die großangelegten störungstheoretischen Untersuchungen über die Heliumterme von Kramers, van Vleck, Kemble, Born und Heisenberg mit der Erkenntnis, daß die Mechanik hier versagt. Nach diesem negativen Resultat ist es umso wichtiger, eine positive Grundlage zu bekommen, um die im Atom wirkenden Gesetze der noch unbekannten „Ersatzmechanik“ zu finden. Es scheint nun, daß neuere Ergebnisse über die Multiplettstruktur und den Zeemaneffekt der Spektralterme wenigstens einige Fingerzeige in dieser Richtung bieten, zusammen mit dem magnetomechanischen Effekt von Barnett und Einstein-de Haas und dem Atomstrahlversuch von Stern und Gerlach.

Angriffspunkte für die gesuchte Modifikation der Mechanik können besonders solche Eigenschaften der Elektronensysteme bieten, bei denen offene Widersprüche gegen die gewohnten Quantenregeln zutage treten. Einige dieser Widersprüche sollen im Folgenden zusammengestellt werden, und zwar in etwas apodiktischer Form, trotzdem die zugrunde liegenden Vorstellungen keineswegs endgültige Klärung und Anerkennung gefunden haben, sondern nur die nach Ansicht des Vortragenden einfachste und formal durchsichtigste Deutung der spektroskopischen und magnetischen Erfahrung darstellen.

Das Impulsvektorgerüst des Atoms läßt sich beschreiben durch den Drehimpulsvektor R des Atomrumpfes (im Maß $h/2\pi$), den Drehimpuls K des äußersten Valenz- oder Leuchtelektrons, und den aus den Vektoren R und K resultierenden Drehimpuls J des Atoms als Ganzes. K hat zur Verfügung die Quantenzahlen

$$K = 1/2,\ 3/2,\ 5/2,\ 7/2 \dots \qquad (1)$$

und gibt dann Anlaß zu einem

$s, p, d, f, \dots$-Term.

R hat zur Verfügung die Quantenzahlen

$$R = 1/2,\ 2/2,\ 3/2,\ 4/2 \ldots \qquad (2)$$

und gibt dann Anlaß zu einem Singulett-, Dublett-, Triplet-, Quartett-, ...-Term. Das Vorkommen solcher (A) **halber Quantenzahlen**[1]) ist der erste Widerspruch gegen die gewohnten Regeln.

Durch vektorielle Zusammensetzung von R und K unter verschiedenen Winkeln gewinnt man verschiedene Gesamtimpulsvektoren J, welche Anlaß geben zu der Multiplizität der Terme[2]). Quantentheoretisch erwartet man für J dann die Werte $J = R + K,\ R + K - 1,\ R + K - 2, \ldots$ bis $|R - K|$. Statt dessen finden sich empirisch für J die Werte:

$$J = R + K - \tfrac{1}{2},\ R + K - \tfrac{3}{2}, \ldots \text{ bis } |R - K| + \tfrac{1}{2}. \qquad (3)$$

Befindet sich das Atom im äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$, und bedeutet $m = J \cos (J \mathfrak{H})$ die äquatoriale Quantenzahl des Atoms, so erwartet man für m die Werte $m = J,\ J - 1,\ J - 2, \ldots$ bis $(-J)$. Statt dessen findet man die Werte:

$$m = J - \tfrac{1}{2},\ J - \tfrac{3}{2}, \ldots \text{ bis } -J + \tfrac{1}{2}. \qquad (4)$$

Es erscheint also nach (3) und (4) jedesmal (B) **ein Wert weniger als erwartet**[3]).

Die magnetische Energie des Atoms im Feld $\mathfrak{H}$ sollte normalerweise gleich $m \cdot o \cdot h$ sein (o = Larmorfrequenz), ist in Wirklichkeit aber, wie die Termanalyse der magnetischen Aufspaltungstypen zeigt, gleich

$$m \cdot g \cdot o \cdot h, \qquad (5)$$

mit (C) einem **Aufspaltungsfaktor** $g \neq 1$. g hängt dabei von R, K, J ab (s. unten) und ist speziell bei den s-Termen ($K = 1/2$) gleich 2.

Wir erläutern das Vorige an dem Versuch von Stern und Gerlach[1]). Daß hier zwei abgelenkte Atomstrahlen im Abstand ± 1 Magneton, aber kein unabgelenkter Strahl auftritt, deuteten Stern und Gerlach ursprünglich so, es besitze das untersuchte Silberatom (Dublett-s-Termzustand) 1 Magneton als magnetisches Moment und stelle seine Achse parallel ($m = +1$) bzw. antiparallel ($m = -1$), nicht aber quer zum Feld ($m = 0$) ein, entsprechend dem bekannten Querstellungsverbot von Bohr. Die spektroskopischen Erfahrungstatsachen führen aber zu folgender anderer Deutung. Mit seinem $J = 1$ stellt sich das Silberatom nicht mit den Projektionen $m = \pm 1$ unter Ausschluß von $m = 0$ ein, sondern nach (4) mit $m = \pm 1/2$. Das Fehlen des unabgelenkten Strahls ist also nicht durch ein Ausnahmeverbot, sondern als Spezialfall der allgemeinen Regel (B) zu erklären. Übrigens ist Bohrs Querstellungsverbot nicht aufrecht zu erhalten, da jede Parallelkomponente in der Bildmitte beim Zeemaneffekt die Existenz der Querstellung $m = 0$ beweist. Zu $m = \pm 1/2$ beim Silberatom würde nun normalerweise eine Strahlenablenkung von $\pm 1/2$ Magneton gehören. Wegen (5) ist aber für die magnetischen Eigenschaften nicht m, sondern $m \cdot g$ maßgebend, und g ist, wie erwähnt, bei den s-Termen gleich 2, daher $m \cdot g = \pm 1/2 \cdot 2 = \pm 1$ im Einklang mit Stern-Gerlach. Bei Quecksilberatomstrahlen (Singulett-S-Termzustand mit $J = 1/2$) erwartet man keine magnetische Ablenkung, weil nach (4) das Atom mit $J = 1/2$ sich quer zum Feld stellt ($m = 0$). Ebenso wird sich ein Heliumatom im Normalzustand (Parhelium-Singulett-S-Term $J = 1/2$) stets quer ($m = 0$) zu einem angelegten Feld $\mathfrak{H}$ stellen und daher trotz seines Drehimpulses $J = 1/2$ keinen Paramagnetismus zeigen. Allgemein kann man natürlich die verschiedenen magnetischen Momentkomponenten mg der Atome und Ionen im Feld ohne weiteres aus den spektroskopisch bestimmten Zeemantermen mg voraussagen (Spektroskopische Bestimmung paramagnetischer Momentkomponenten = Zeemantermbestimmung), ohne auf irgendwelche Modellvorstellungen einzugehen. Der spektroskopisch gefundene Wert $g = 2$ bei den s-Termen findet eine weitere Auswirkung bei den magnetomechanischen Versuchen, welche einen doppeltnormalen Effekt zeigen.

1) Halbe Quantenzahlen traten zuerst auf bei der Termanalyse der Zeemantypen, nämlich halbzahlige m. Heisenberg führte dazu in seinem (inzwischen verlassenen) magnetooptischen Modell auch halbzahlige K und R ein, ließ aber J ganzzahlig.

2) A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 585, 1919.

3) Bohr betrachtet nicht J, sondern $J + 1/2$ als Gesamtimpuls des Atoms (Kayserheft), erhält also statt (B) jedesmal zwei Werte m weniger als erwartet. Sommerfeld nimmt $J - 1/2$ als Gesamtimpuls an, um dem Widerspruch (B) ganz zu entgehen; es ist aber fraglich, ob nicht allgemeine Gründe des Atombaus letztere Annahme verbieten. U. a. steht Sommerfelds neuartiger Versuch (Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923) den Gesamtimpuls des Atoms in geometrisch formaler Weise aus dem Impulsvektor des unangeregten Atoms und dem „Impulsvektor der Anregung" zusammenzusetzen, in scharfem Gegensatz zu dem modellmäßigen Deutungsversuch der Multipletstruktur durch Zusammensetzung des Gesamtimpulses aus den Impulsvektoren der einzelnen Elektronenbahnen bzw. Bahngruppen (Rumpf und Leuchtelektron). In der soeben in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von Sommerfeld über „spektroskopische Magnetonenzahlen" werden die vom Verf. aus dem Zeemaneffekt spektroskopisch ermittelten Projektionen der magnetischen Momente auf die Feldrichtung zu einer Deutung der Magnetonen selber herangezogen, welche von der früheren Deutung des Verf. und von der noch andern Deutung Bohrs abweicht. Welche der drei vorläufig hypothetischen Magnetonenzahldeutungen die richtige ist, kann wohl eindeutig nach dem gegenwärtigen Stand der Quantentheorie kaum entschieden werden (Anm. bei der Korr.).

1) Stern u. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **9**, 349 und 353, 1922.

Wir kommen jetzt zu einem weiteren Widerspruch, der sich am einfachsten zusammenfaßt in der Formel

$$J^+ = R - \tfrac{1}{2}, \tag{6}$$

d. h. der Impuls eines +-Ions ist um $^1/_2$ Quantum kleiner als der Impuls desselben Ions, wenn es als Rumpf R des kompletten Atoms auftritt. Anders ausgedrückt: Trennt man Rumpf R und Leuchtelektron K eines Atoms durch Hebung von K auf immer höhere Erregungsstufen, so behält R seinen Impuls bei bis zu beliebig lockerer Bindung des K; sobald aber K ganz abgetrennt wird, wird der Impuls des zurückbleibenden Ions plötzlich nm $^1/_2$ kleiner (Unterschied zwischen unendlich lockerer Bindung und fehlender Bindung des K). Die fundamentale Paradoxie dieses Resultates betont besonders Bohr[1]), indem er obige Formel (6) in der Gestalt

$$2J^+ = 2R - 1 \tag{7}$$

betrachtet und damit sagt, daß die Zahl $2J^+$ der räumlichen Stellungen eines Ions im äußeren Magnetfeld um 1 kleiner wird, sobald das Ion zum Rumpf R eines Atoms bei beliebig loser Koppelung des eingefangenen Valenzelektrons wird. Die Zahl der Stellungen von J^+ bzw. R im Magnetfeld hängt nämlich eng zusammen mit dem apriorischen Gewicht des als J^+ bzw. R auftretenden Elektronensystems. Das fundamentale Theorem der **adiabatischen Invarianz der apriorischen Gewichte** (Ehrenfest), welches eine Grundlage von Bohrs Aufbauprinzip bildet, ist also bei der Einfangung von Elektronen **durchbrochen** (D).

Ein weiterer Widerspruch zeigt sich bei dem oben eingeführten Aufspaltungsfaktor g, der in schwachem äußeren Magnetfeld als Funktion der Quantenimpulse R, K, J zu berechnen ist durch

$$g_{\text{schwach}} = \frac{3}{2} + \frac{R^2 - K^2}{2\,(J^2 - \frac{1}{4})}. \tag{8}$$

Diese Formel würde sich in der Gestalt

$$g_{\text{schwach}} = 1 + \frac{R \cos (RJ)}{J} \tag{8'}$$

schreiben lassen, wenn nicht im Nenner von (8) (E) der **Summand** $-\,^1/_4$ stände. Ohne dieses $^1/_4$ würde die unter (C) angeführte Anomalität $g \neq 1$ sich bei allen Multiplikationen auf die eine Annahme zurückführen lassen, daß der Rumpf R mit doppelter magnetischer Energie auftritt, also $2R$ Magnetonen besitzt, während das Leuchtelektron K in normaler Weise K Magnetonen besitzt. In starkem äußeren Feld gilt nach W. Pauli[2]) die g-Formel:

$$\left.\begin{array}{l} g_{\text{stark}} = \dfrac{m_K + 2 m_R}{m} \\ \left[m = m_K + m_R,\ \begin{array}{l} m_K = K \cos (K\mathfrak{H}) \\ m_R = R \cos (R\mathfrak{H}) \end{array}\right], \end{array}\right\} \tag{9}$$

bei der die verdoppelte magnetische Energie des Rumpfes durch den Faktor 2 an m_R rein zum Ausdruck kommt, ohne Störung durch das $^1/_4$. Paulis Resultat läßt sich demnach so deuten, daß in starkem äußeren Feld die Mechanik in weiterem Maße in Kraft bleibt als in schwachem Feld: in letzterem tritt zu der in (A), (B), (D) erwähnten Modifikation der Quantenbedingungen und der für (C) verantwortlichen Verdoppelung des Rumpfmagnetons noch eine besondere Modifikation (E) der Mechanik, welche fortfällt, wenn das starke äußere Feld die gegenseitige Koppelung von R mit K übertönt; dabei wird dann R für sich und K für sich im starken Feld $\mathfrak{H}$ eingestellt mit den äquatorialen Komponenten [vgl. (4)]:

$$\left.\begin{array}{l} m_R = R - \frac{1}{2},\ R - \frac{3}{2}, \ldots \text{ bis } -R + \frac{1}{2}, \\ m_K = K - \frac{1}{2},\ K - \frac{3}{2}, \ldots \text{ bis } -K + \frac{1}{2}. \end{array}\right\} \tag{10}$$

Pauli zeigt, wie man aus den als bekannt vorausgesetzten Paschen-Back-Termwerten $m g_{\text{stark}}$ die Zeeman-Termwerte $m g_{\text{schwach}}$ gewinnen kann (statt sie aus der g-Formel (8) zu berechnen), nämlich durch ein auf Heisenberg zurückgehendes Prinzip der „Permanenz der g-Summen“.

$$\sum_J g_{\text{stark}} = \sum_J g_{\text{schwach}} \quad (R,\ K,\ m \text{ konstant}). \tag{11}$$

Wir fassen Paulis Methode zur Gewinnung der g_{schwach} (Formel 8) aus den g_{stark} (Formel 9) auf als einen Weg zur formalen Überwindung der unbekannten Mechanik gekoppelter Systeme, mit Hilfe der Permanenz der g-Summen: Man berechne einen Serienterm ν modellmechanisch unter Berücksichtigung der Resultate (A), (B), (C), (D) zunächst in starkem äußeren Feld, wo er den Wert $\nu + m g_{\text{stark}} \cdot o$ hat; nachträglich setze man formal statt des g_{stark} das nach (8) bekannte zugehörige g_{schwach} ein! Dabei muß man aber darauf achten, daß auch die Mittellage ν des feldlosen Terms bei Anlegung des Magnetfeldes verändert wird. Nennt man nämlich ν_0 den „Schwerpunkt“ des Termmultiplets, so wird ein feldloser Multipletterm bei $\nu = \nu_0 + \gamma\omega$ liegen, wobei ω eine für alle Terme des Multiplets gemeinsame Frequenzgröße, γ einen von J noch abhängigen Intervallfaktor bedeuten soll, der den „Hebelarm“ vom „Schwerpunkt“ ν_0 zum feldlosen Term ν mißt. Im äußeren Magnetfeld wird ν dann vollständig beschrieben durch

$$\nu = \nu_0 + \gamma\omega + m g o. \tag{12}$$

Ebenso wie g wird auch γ von schwachem zu starkem Feld verwandelt. Wieder postulieren

1) N. Bohr, Kayser-Heft, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.
2) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **16**, 155, 1923.

wir, daß in starkem Feld γ mechanisch zu berechnen sei, nämlich als Maß für die gegenseitige Energie von R gegen K durch den $\cos(RK)$. In starkem Feld kommt durch die unabhängige Präzession von R und K um $\mathfrak{H}$ nur der Mittelwert[1])

$$\left.\begin{aligned}\gamma_{\text{stark}} &= \cos(RK) = \cos(R\mathfrak{H}) \cdot \cos(K\mathfrak{H}) = \\ &= \frac{m_R}{R} \cdot \frac{m_K}{K}\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

in Betracht. Von diesem γ_{stark} gehen wir durch ein entsprechendes Prinzip der „Permanenz der γ-Summen"

$$\sum_J \gamma_{\text{stark}} = \sum_J \gamma_{\text{schwach}} \quad (R,\ K,\ m \text{ konstant}) \quad (14)$$

nach Paulis Rezept zu dem zugehörigen γ_{schwach} über. Allgemein ergibt sich dann die Formel

$$\gamma_{\text{schwach}} = \frac{J^2 + \frac{1}{4} - R^2 - K^2}{2RK}, \quad (15)$$

welche mit der Intervallregel des Verf. im Einklang ist. Diese Formel würde sich in der Gestalt

$$\gamma_{\text{schwach}} = \cos(RK)$$

schreiben lassen, wenn im Zähler nicht (E) der **Summand** $+ \frac{1}{4}$ stände. Die beiden Permanenzprinzipien (11) und (14) zeigen also nach dieser Auffassung einen Weg, um die unbekannte Mechanik gekoppelter Termzustände formal zu umgehen auf dem Umweg über die bekannte Mechanik der Termzustände in starkem äußeren Magnetfeld.

1) Man kann, wenn von der Modifikation (E) abgesehen wird, den anomalen Zeemaneffekt darauf zurückführen, daß das Leuchtelektron K mit normaler Larmorfrequenz o, der Rumpf aber mit $2o$ um $\mathfrak{H}$ präzessieren will. In schwachem äußeren Feld schließen beide den Kompromiß, ihre Resultante J mit $g \cdot o$ präzessieren zu lassen. In starkem Feld machen sich K und R unabhängig und präzessieren mit o bzw. $2o$ für sich um $\mathfrak{H}$. g ist für die Grundtermzustände (s-Term) gleich 2; damit hängt eng zusammen der doppeltnormale magnetomechanische Effekt nach Barnett, Einstein-de Haas und Beck. (Vgl. Zeitschr. f. Phys. 11, 353, 1922).

Aloys Müller (Bonn), Der Sinn der physikalischen Axiomatik.

In den letzten Jahren ist ein starkes Bestreben aufgetreten, nach dem Vorbilde der Mathematik auch eine Axiomatik der Physik zu geben. Meine Absicht ist nun nicht, verschiedene Axiomensysteme der Physik vorzuführen und sie auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen. Ich will vielmehr die allgemeinste Frage stellen, die für alle diese Bestrebungen, die vergangenen und zukünftigen, gilt: die Frage nach dem Sinn der physikalischen Axiomatik. Wir wollen zu verstehen suchen, was die physikalischen Axiome im Vergleich zu den mathematischen eigentlich sind und wie sie mit der Struktur des physikalischen Denkens zusammenhängen. Klare Begriffe zu schaffen, ist dabei die Hauptaufgabe.

I.

Die erste Frage ist naturgemäß: Was ist ein Axiom?

Aus den verschiedenen Ansichten über das Axiom, die im Laufe der Geschichte aufgetreten sind, läßt sich einiges Gemeinsame herausschälen, und das ist etwa dieses.

Die Sätze, die man in den exakten Wissenschaften Axiome nennen könnte, müssen zugleich zwei Eigenschaften besitzen:

1. Es sind unbewiesen hingestellte Sätze.
2. Sie dienen als Grundlage einer auf sie aufbauenden Ableitung.

Wir wollen das in den kurzen Ausdruck fassen: Die Axiome sind unbewiesene Grundsätze.

Diese Axiome scheiden sich nun in zwei Klassen, die wir die eigentlichen und die uneigentlichen Axiome nennen wollen.

Die eigentlichen Axiome sind Sätze mit unmittelbar einsichtigen Wahrheiten. Es ist zweifellos, daß es solche Sätze gibt. In der Mathematik ist innerhalb des euklidischen Bereiches z. B. das Parallelenaxiom ein solch unmittelbar einsichtiger Satz[1]). Wegen ihrer unmittelbaren Einsichtigkeit bedürfen diese Axiome keines Beweises.

Die uneigentlichen Axiome sind also die nicht unmittelbar einsichtigen Sätze, die als unbewiesene Grundsätze hingestellt werden. Als Beispiel aus der Mathematik sei das eine nichteuklidische Axiom angeführt, daß es durch einen Punkt zu einer Geraden unendlich viele Nichtschneidende gibt. Ein Beispiel aus der Physik ist die Metrik der Welt. Aus dieser zweiten Klasse scheiden wir nun aber eine Gruppe aus. Es gibt nämlich manche Sätze, die als uneigentliche Axiome benutzt wurden, aber nachher direkt bewiesen worden sind. So wurde der Fundamentalsatz der Algebra schon lange gebraucht, bevor Gauß seinen ersten strengen Beweis lieferte. Solche Sätze wollen wir ausnehmen. Infolgedessen müssen wir als ein weiteres Kriterium der uneigentlichen Axiome dies hinstellen, daß sie nicht direkt erweisbar sind. Indirekt können sie erweisbar sein gemäß

1) Darin liegt kein Widerspruch. Wenn man sagt, das euklidische Parallelenaxiom definiere erst zusammen mit anderen den euklidischen Bereich, so heißt das nicht, daß der Bereich von diesen Axiomen geschaffen wird. Er besteht unabhängig davon und die Axiome geben uns die Möglichkeit, alle seine Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Sie definieren ihn also in demselben Sinne, in dem z. B. die Maxwellschen elektrodynamischen Gesetze die elektrodynamischen Vorgänge definieren.

dem Typ der Wissenschaft, der sie angehören. So ist das vorhin genannte nichteuklidische Axiom direkt unerweisbar, indirekt aber dadurch erwiesen, daß sich auf ihm in Verbindung mit anderen Axiomen ein nachweislich widerspruchsloses System der Geometrie aufbauen läßt. Ein indirekter Beweis eines solchen uneigentlichen Axioms in der Physik würde sein, daß die aus ihm in Verbindung mit anderen entwickelte Theorie die Erfahrung richtig darstellt.

II.

Das war eine mehr formale Charakterisierung der beiden Klassen der Axiome. Wir kommen nun zu der wichtigeren und tieferen Frage: Welches ist ihr logischer Charakter? Wie wirkt er sich in dem Unterschiede der Klassen und in ihrer Funktion beim Denken aus?

Wir fassen zunächst wieder die eigentlichen Axiome ins Auge. Es ist bekannt, daß manche Mathematiker (wie Riemann) und manche Physiker (wie Helmholtz) die eigentlichen Axiome für empirische Sätze ansehen, die wir also auf Grund der Erfahrung gewinnen. Darin haben wir nun heute Klarheit. Richtig an dieser Auffassung ist, daß wir ohne die Erfahrung niemals zu diesen Axiomen kommen könnten, unrichtig aber ist, daß sie ihre Geltung aus der Erfahrung beziehen. Jene Gelehrte verwechseln den Weg der Erforschung, den psychologischen Vorgang unserer Erfassung der Axiome mit dem Grunde ihrer Geltung.

Den Gegensatz dazu bilden diejenigen, die in den eigentlichen Axiomen Denknotwendigkeiten erblicken.

Wir sind heute imstande, einen mittleren Weg zwischen diesen beiden Extremen zu weisen. Die eigentlichen Axiome sind nicht empirische Sätze und nicht Denknotwendigkeiten, sondern Sachnotwendigkeiten. Um das zu erläutern, gehen wir einmal in das Gebiet der Mathematik. Wir können uns unter den mathematischen Gegenständen (den Zahlen und den geometrischen Gegenständen) denken, was wir wollen. Sicher ist aber eines: diese Gegenstände besitzen, was immer sie auch sein mögen, eine von uns ganz und gar unabhängige Gesetzmäßigkeit. Wir vermögen diese Gesetzmäßigkeit nur zu suchen, zu studieren, zu verstehen, aber nicht zu ändern. Wir sind hier im Banne der Sache. Die Sache selbst mit ihren Eigenschaften zwingt uns, so und nur so zu denken. Diese Gesetzmäßigkeit ist es ja in der Hauptsache, auf die es der Mathematiker abgesehen hat. Nun drücken alle Gesetzmäßigkeiten Beziehungen oder Relationen aus. Behalten wir das im Auge, so können wir die eigentlichen Aioxme definieren: die eigentlichen Axiome erfassen die einfachsten Relationen. Jetzt verstehen wir, warum ich von Sachnotwendigkeit sprach: die mathematischen Gegenstände selbst besitzen diese Relationen.

Wie ist jetzt die unmittelbare Einsichtigkeit der eigentlichen Axiome zu verstehen? Sie rührt daher, daß wir alle einfachsten Relationen unmittelbar geistig zu schauen imstande sind. Wir können uns an einem simplen Beispiele überzeugen, daß wir diese Fähigkeit wirklich besitzen. Wenn wir zwei Farben nebeneinander sehen, etwa Rot und Blau, so sehen wir nicht bloß das Rot und das Blau, sondern uns wird auch sofort der Unterschied von Rot und Blau bewußt, und jeder Unterschied ist ja eine einfache Relation. Dieser Unterschied ist etwas Eigenartiges, das neben dem Rot und dem Blau auch da ist. Es ist nicht an dem Rot oder an dem Blau oder dazwischen. Aber es gibt ihn, er geht in uns ein, wir bemerken ihn, wir sehen ihn. Wir sehen ihn nicht mit den körperlichen Augen, denn der Unterschied ist nichts Rotes oder Blaues, nichts Rundes oder Eckiges. Er ist uns geistig gegenwärtig, wir schauen ihn geistig. So wie hier ist es bei allen einfachen Relationen, auch bei denen also, die die eigentlichen Axiome ausdrücken. Ich weiß, daß wohl den meisten Physikern diese Erklärung der unmittelbaren Einsichtigkeit der eigentlichen Axiome unbekannt und unbehaglich ist, obgleich es eines der sichersten Ergebnisse der heutigen Erkenntnistheorie ist, daß das unmittelbare geistige Schauen einer der Wege zur Erkenntnis ist. Hier muß die Zeit an Neues gewöhnen.

Wir gehen zu den uneigentlichen Axiomen über. Ihrem allgemeinen Charakter nach stimmen sie mit den eigentlichen überein, weil sie natürlich ebenfalls Relationen ausdrücken. Aber ihr besonderer Charakter ist von ihnen verschieden, und diese Verschiedenheit gibt ihnen einen ganz anderen Typus. Die Relationen nämlich, die sie ausdrücken, sind entweder so kompliziert (bei der Mathematik) oder so allgemein (bei der Physik), daß sie nicht unmittelbar einsichtig sind. Sie sind erst mittelbar erweislich. Infolgedessen besitzen die uneigentlichen Axiome etwas, was den eigentlichen fehlt: die Korrekturfähigkeit. Sie können berichtigt oder durch andere ersetzt werden. Diese Eigenschaft ist so wichtig, daß wir ihr eine eigene Überlegung widmen müssen.

III.

Wir tun das, indem wir die Frage zu beantworten suchen: Gibt es bei den uneigentlichen Axiomen eine Willkür?

An dieser Frage ist die Physik besonders interessiert. Denn die Physik kennt nur un-

eigentliche Axiome; den Grund dafür lernen wir noch kennen. Neuerdings ist die Willkür bei den physikalischen Axiomen stark betont worden. Man hat ganze Theorien der physikalischen Erkenntnis auf die unbestreitbare Tatsache aufgebaut, daß die Physik heute diese, morgen jene Axiome braucht. Man weist dabei zum Vergleich wohl gerne auf die Mathematik hin, wo das Dasein der nichteuklidischen Geometrien die Willkür in der Wahl des Axiomensystems dartun soll.

Es ist leicht einzusehen, daß die Mathematik hier zu Unrecht angerufen wird. Hier herrscht keine Willkür, wenigstens keine echte Willkür. Verschiedene Axiomensysteme schneiden hier verschiedene Bereiche aus dem Gesamtgebiete der mathematischen Gegenstände aus. Zu dem euklidischen Axiomensystem gehört der Bereich der euklidischen mathematischen Gegenstände, zu den verschiedenen nichteuklidischen Axiomensystemen gehören die Bereiche der verschiedenen nichteuklidischen mathematischen Gegenstände usw. Diese Bereiche decken sich übrigens zum Teil. Also von echter Willkür keine Spur. Nur eine scheinbare Willkür tritt dadurch auf, daß wir im Laufe der Geschichte durch versuchsweise Änderung eines Axiomensystems neue Systeme und die zu ihnen gehörigen Gegenstandsbereiche entdecken.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auf dem physikalischen Gebiete. Auch hier gibt es eine scheinbare Willkür, wenn auch von etwas anderem Charakter als in der Mathematik. Sie müssen wir uns verständlich machen. Das erste, was uns bei der Erforschung der physischen Wirklichkeit entgegentritt, sind naturgemäß Tatsachen und Sachverhalte der allerspeziellsten Art: hier (an diesem Raumorte), jetzt (in diesem Zeitpunkte) wird dieses oder jenes besonders beobachtet. Das Allgemeinere und Allgemeinste in der Struktur dieser Wirklichkeit ist etwas, was wir erst nach vielem Bemühen mit Hilfe dieses Speziellen finden. Und zwar finden auf verschiedenen Wegen, und auf einem dieser Wege stoßen wir auf die physikalischen Axiome. Wenn wir nämlich eine Theorie aufbauen wollen, die die Struktur der physischen Wirklichkeit so darstellt, daß sie das Spezielle abzuleiten gestattet, dann müßten wir streng genommen das Allgemeine und Allgemeinste dieser Struktur kennen. Denn jede physikalische Theorie geht notwendig vom Allgemeinen zum Besonderen. Wir kennen es aber nicht. Da bleibt nichts anderes übrig, als darüber probeweise Voraussetzungen zu machen, und diese Voraussetzungen sind die physikalischen Axiome. Daran, ob die Theorie die speziellen Tatsachen der Wirklichkeit ergibt oder nicht, wird sich zeigen, ob die Voraussetzungen richtig sind oder nicht. Haben wir die richtigen Axiome nicht getroffen, so nehmen wir andere und versuchen es mit ihnen. So ist es verständlich, wie die physikalischen Axiome sich ändern können und eine scheinbare Willkür zeigen.

Auf diese Art geht die indirekte Nachweisung der Richtigkeit der physikalischen Axiome langsam ihren Weg, natürlich mit vielen Irr- und Umwegen, aber sie geht ihn. Die Physik hat stets so gearbeitet, weil sie so arbeiten muß. Stets hat sie allgemeinere und speziellere Voraussetzungen gemacht, meist ohne sie ausdrücklich als solche zu formulieren oder ohne sie Axiome zu nennen. Zu den allgemeinsten Voraussetzungen, die sie stillschweigend immer benutzt hat, gehört das, was ich Strukturkonstanz nennen möchte, d. h. wir nehmen an, daß keine gesetzlosen Änderungen der Struktur vorkommen. Zu den weniger allgemeinen gehört die Metrik. Noch spezieller sind Voraussetzungen spezieller physikalischer Theorie, die direkt unerweisbar sind. Solche sind z. B. die Maxwellschen elektrodynamischen Gesetze.

Die Korrekturfähigkeit der physikalischen Axiome steht im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Allgemeinheit: je spezieller ein Axiom ist, desto leichter kann es durch ein anderes ersetzt werden. Es scheint, daß die allgemeinsten Axiome z. B. das der Strukturkonstanz, überhaupt unersetzbar sind.

Ohne weiteres bietet sich als eine Einteilung der physikalischen Axiome die in unmittelbare und mittelbare dar. Unmittelbare Axiome sind solche, die direkt für den Aufbau der Theorie benutzt werden (z. B. die später in anderem Zusammenhang noch zu nennenden Hilbertschen Axiome, die schon angeführten Maxwellschen elektrodynamischen Gesetze). Mittelbare Axiome sind solche, die nur vorausgesetzt, aber nicht direkt bei der Ableitung gebraucht werden (z. B. das Axiom der Strukturkonstanz, die metrischen Axiome). Weiter auf die Theorie der physikalischen Axiome einzugehen, ist nicht meine Aufgabe.

Axiomatisierung der Physik ist also durchaus nichts Neues, was noch nie da war und was ungeahnte Erkenntnismöglichkeiten eröffnet, sondern nur ein bewußtes Tun dessen, was bisher größtenteils unbewußt geschah und was notwendig in der Struktur des physikalischen Denkens begründet liegt. Axiomatisierung der Physik ist auch keine Vergewaltigung der Natur, keine willkürliche Bestimmung der physischen Gegenstände, sondern ein *Abtasten der physischen Wirklichkeit nach ihrer allgemeinen Struktur*,

soweit sie direkt sich dem Nachweise entzieht[1]). Eine vollkommene physikalische Axiomatik ist erst möglich, wenn wir alles wissen, und dann ist sie überflüssig. Das ist die natürlichste, jedem Physiker naheliegendste und von der Natur des physikalischen Denkens geforderte Deutung der Tatsache der zeitlichen Änderung der physikalischen Axiome.

IV.

Diese Tatsache hat in der letzten Zeit andere Deutungen erfahren, von denen im wesentlichen zwei in Betracht kommen.

Die erste stammt von Reichenbach[2]). Kant hat nach ihm gezeigt, daß im Begriff des Gegenstandes Elemente vorhanden sind, die von der Natur des Realen unabhängig sind. Dazu gehören z. B. Raum, Zeit, Kausalität. Wegen dieser Unabhängigkeit sind sie willkürlich. Sie liegen nicht auf der objektiven Seite, sondern auf der subjektiven, und darum kann das Subjekt beliebig damit verfahren. Es gibt also notwendige Axiome, die von der Natur des Realen bestimmt sind, und willkürliche, die der Physiker beliebig ändern kann.

Die zweite Deutung ist noch radikaler. Sie wird von Carnap vertreten[3]) und knüpft an die Philosophie von Ernst Mach an. Dem Physiker stehen als Material, woran er sich betätigt, die Empfindungsinhalte gegenüber: Farben, Töne, Drucke usw. Er hat die Aufgabe, seine Theorie, die von Elektronen, Ionen, elektromagnetischem Feld usw. spricht, diesen Empfindungsinhalten zuzuordnen. Seine Theorie baut er auf Axiomen auf. Die Axiome haben also gar keine Beobachtungsinhalte zum Gegenstand, sondern nur formale Bestimmungen, die den Wahrnehmungsinhalten zugeordnet werden. Darum kann man für jedes beliebige Axiomensystem das erzielen, was man Übereinstimmung mit der Wirklichkeit nennt. Man braucht bloß den Zuordnungsbeziehungen die geeignete Form zu geben.

Gegen diese beiden Deutungen und gegen alle entsprechenden lassen sich drei Einwände erheben.

Erstens sind diese Deutungen überflüssig. Denn die Tatsache der zeitlichen Änderung der physikalischen Axiome, die sie erklären wollen, ergibt sich notwendig aus der Art des physikalischen Denkens. Es ist alles in der Axiomatik vollständig ohne diese Deutungen verständlich.

Zweitens widersprechen die Deutungen eigentlich der Tatsache der zeitlichen Änderung der Axiome. In dem betrachteten Zusammenhange kann das Wort „willkürlich" doch nur den Sinn von „gleichwertig" haben. Es sei, um bei der ersten Deutung zu bleiben, $ABCDE_wF_wG_w$ ein Axiomensystem, in dem die willkürlichen Axiome durch das angehängte w bezeichnet sind. Ich kann dieses System ersetzen durch $ABCDM_wN_wO_w$. Diese beiden und alle analogen Systeme müssen genau dieselbe Theorie liefern. Einen anderen Sinn kann das Wort „willkürlich" hier nicht haben. Wer nämlich behauptet, daß das eine System ein besseres Anschmiegen der Theorie an die Wirklichkeit ergebe als das andere, schlägt sich selbst ins Gesicht. Denn weil das bessere Anschmiegen nur von der Änderung der willkürlichen Axiome herrühren kann, beweist es, daß diese Axiome dennoch mit der Natur des Realen zusammenhängen, also ihre Willkür keine echte, sondern nur die uns bekannte scheinbare Willkür ist. Wer demnach echte Willkür bei den Axiomen findet, hat gar keinen Grund, an einem Axiomensystem etwas zu ändern; für ihn sind alle Axiomensysteme, soweit sie sich nur durch willkürliche Axiome unterscheiden, gleichwertig.

Endlich drittens machen die Deutungen nicht bloß die Logik der Physik, sondern die Physik selbst von der Philosophie abhängig, indem sie dem Axiomensystem, dessen Aufstellung doch Sache der Physik ist, seine Gestalt und teilweise seinen Inhalt aus philosophischen Gedanken heraus vorschreiben. Und zwar sieht man ohne weiteres, daß das philosophische Problem, in dessen Abhängigkeit hier und bei allen analogen Deutungen das Axiomensystem gerät, das Außenweltproblem ist. Leider machen auch hervorragende Physiker die Naturwissenschaft aus ganz anderem Gedankenzusammenhang heraus vom Außenweltproblem abhängig. So lesen wir bei Max Planck[1]), daß die Grundlage und die Vor-

1) Daraus folgt, daß die Axiomatisierung der Physik weder „in tiefere Schichten" der Relativitätstheorie eindringen noch ihre philosophischen Probleme irgendwie besser lösen kann, als es die Betrachtung vom Gegenstande her vermag. Was Reichenbach also seinen Lesern erzählt (Die Naturwissenschaften **11**, 31, 1923), wäre selbst dann falsch, wenn er die Axiomatisierung logisch und physikalisch richtiger durchgeführt hätte, als er es tut (vgl. den folgenden Abschnitt). Zwischen Axiomatisierung und gegenständlicher Betrachtung besteht kein Gegensatz; beides ist vom Gegenstande her restlos bestimmt.

2) H. Reichenbach, Relativitätstheorie und Erkenntnis apriori (1920); Bericht über eine Axiomatik der Einsteinschen Raum-Zeit-Lehre (diese Zeitschr. **22**, 683, 1921); Der gegenwärtige Stand der Relativitätsdiskussion (Logos **10**, 316, 1912). Reichenbach unterscheidet Axiome (prinzipiell empirische Behauptungen) und Definitionen (willkürliche Gedankenverbindungen). Es ist klar, daß nach unserem Sprachgebrauch seine Definitionen wenigstens teilweise unter unsere Axiome fallen.

3) R. Carnap, Der Raum (1922); Über die Aufgabe der Physik (Kantstudien **18**, 90, 1923).

1) M. Planck, Kausalgesetz und Willensfreiheit, S. 28, 1923.



bedingung der echten Naturwissenschaft die „metaphysische Hypothese der Existenz einer selbständigen, von uns völlig unabhängigen Außenwelt" sei. Ich will durchaus nicht übersehen, daß die Naturwissenschaft historisch stark von der Metaphysik beeinflußt worden ist. Ich will ebensowenig etwas gegen irgendeine metaphysische Lösung des Außenweltproblems sagen. Ich leugne aber, daß die Physik (und die Naturwissenschaft überhaupt) von einer solchen Lösung des Außenweltproblems, sei sie im Sinne einer der beiden Deutungen, sei sie im Planckschen oder einem sonstigen Sinne, abhängig sei.

Um das einzusehen, überlegen wir einmal kurz folgendes. Was ist es denn eigentlich, was diese metaphysischen Lösungen deuten wollen, was die eine so, die andere so erklärt? An welche Tatsachen, an welche Welt knüpfen denn eigentlich sie alle an, die Metaphysik treiben wollen? Müssen sie nicht notwendig alle von dem ausgehen, was jedem normalen Menschen gegeben ist, von dem Gegebenen? Oder ist das, was den Menschen gegeben ist, für den Realisten anders als für den Idealisten? Erwärmt der elektrische Strom für den einen den Draht, durch den er fließt, nach diesem, für den andern nach jenem Gesetze? Breitet sich die Strahlung für beide nach verschiedenen Gesetzen aus? Es gibt also doch etwas Gemeinsames, bei dem alle jene Lösungen beginnen, etwas, was eben deshalb neutral gegen diese Lösungen ist. Und dieses Etwas, dieses physisch Gegebene, ist die Welt, die der Physiker bearbeitet. Es ist die Natur, bevor sie metaphysisch getauft ist. Es ist durchaus keine Summe von Empfindungen, sondern eine Welt von Dingen und Vorgängen. Wir wollen das Weltbild, das die Physik von ihr entwirft, das phänomenologische Bild nennen. Es hat also mit Metaphysik schlechterdings nichts zu tun, es steht vor aller Metaphysik. An dieses Bild muß erst anknüpfen, wer metaphysisch denken will. Natürlich kann sich der Physiker nicht mit dem phänomenologischen Bilde des Vorwissenschaftlers begnügen, sondern er gestaltet es aus. Aber er bleibt dabei ganz innerhalb seines Bildes. Wenn er von Atomen, Elektronen usw. redet, so sind das für ihn Gegenstände seines phänomenologischen Bildes. Und was von solchen Theorien Tatsachen der Erfahrung deutet, muß in den Momenten, die diese Deutung liefern, so wie es aufgestellt wurde oder in äquivalenter Form der phänomenologischen Wirklichkeit angehören. Es bleibt dabei metaphysisch ganz neutral und nimmt teil an der metaphysischen Deutung des phänomenologischen Bildes[1]).

Man sieht, wie Physik und Philosophie reinlich geschieden sind. Die Physik ist eine durchaus autonome Wissenschaft. Es gibt kein philosophisches Problem, das erst gelöst sein müßte, damit ein physikalisches Problem gelöst werden kann.

Das wären im wesentlichen die Bedenken, die alle solche Deutungen ablehnen lassen. Im einzelnen ist zu den verschiedenen Deutungen noch Verschiedenes zu bemerken. Wie die erste Deutung auf einer groben Verwechslung beruht und deshalb physikalisch falsch ist, selbst wenn ihre philosophische Grundlage zuträfe, zeige ich an anderer Stelle[1]). Was die zweite Deutung angeht, so muß der Physiker sich fragen: Wenn der Theoretiker wirklich jedes beliebige Axiomensystem wählen kann, wenn alle denkbaren Axiomensysteme ganz gleichwertig sind, wozu brauchen wir dann noch eine experimentelle Physik? Ja im Grunde wäre auch die theoretische Physik dann sinnlos. Denn welchen Sinn könnte es haben, ein paar beliebige Axiome aufzustellen und sie durch Zuordnungskniffe mit den Wahrnehmungen in Übereinstimmung zu bringen? Wir wissen ja im voraus, daß das bei allen geht; also brauchen wir es bei keinem zu tun. Diese ungeheuerliche Konsequenz zeigt, was doch Unglaubliches am grünen Philosophentisch ausgemacht werden kann.

V.

Neben der scheinbaren Willkür gibt es im physikalischen Axiomensystem auch eine echte Willkür. Sie kann sich aber nach dem Vorhergehenden nur auf Formales beziehen und besteht darin, daß man denselben Gegenstand mit verschiedenen Beschreibungsmitteln beschreiben kann. Diese Aussage hat einen mehrfachen Sinn. Sie bedeutet z. B., daß es in meinem Belieben steht, ob ich eine Gleichung vektoriell oder in Koordinaten schreibe. Ein zweiter Sinn wäre, daß man einen empirischen Gegenstand, z. B. eine empirische Kurve, durch verschiedene mathematische Kurven gleich gut darstellen kann. Möglicherweise sind auch der physische Raum und die physische Zeit von der Art, daß sie durch verschiedene mathematische Modelle gleich gut dargestellt werden können, also nicht deshalb, weil wir ihre genaue Struktur noch nicht kennen und die Messung noch nicht verfeinert genug ist, um eine Entscheidung zu liefern, sondern weil die Struktur von Raum und Zeit

1) Genaueres über den phänomenologischen, d. h. nichtmetaphysischen Charakter der Naturwissenschaft im ersten Kapitel des ersten Abschnittes meines Buches „Die philosophischen Probleme der Einsteinschen Relativitätstheorie" (1922).

1) In der Arbeit „Die Relativitätstheorie und die Struktur der physikalischen Erkenntnis", die demnächst in den „Annalen der Philosophie" erscheinen wird.

derart unbestimmt ist, daß verschiedene Modelle passen, genau so, wie ich eine gezeichnete Kurve unter Umständen ebensogut als Stück einer Hyperbel wie als Stück einer transzendenten Kurve ansehen kann.

VI.

Nach welchen Grundsätzen müssen die physikalischen Axiome gewählt werden, soweit überhaupt eine Wahl möglich ist?

Selbstverständlich sind die Grundsätze der Widerspruchslosigkeit und der Vollständigkeit des Axiomensystems. Einiger Worte bedarf der Grundsatz der Einfachheit. Er bezieht sich nach unseren Darlegungen implizite auf die Naturwirklichkeit. Er stellt selber ein mittelbares Axiom dar, dessen Richtigkeit an der Gestalt, die er anderen Axiomen gibt, indirekt erprobt wird. Im übrigen brauche ich wohl nicht auszuführen, wie gerade in diese Wahl alle jene Dinge hineinspielen, die sich nicht in Vorschriften und Regeln fassen lassen, vor allem der Instinkt und das Genie des Forschers.

VII.

Gibt es in der Physik nicht auch unmittelbar einsichtige Sätze wie in der Mathematik?

Es gibt sie auch hier, nur sind sie keine Axiome. Was ist denn für den Physiker die allererste Erkenntnis, mit der alle andere anfängt? Doch offenbar dies, daß er Unterschiede bemerkt: Unterschiede von Rot und Blau, Groß und Klein, Warm und Kalt usw. Es ist ganz klar, daß er ohne die Erkenntnis solcher Unterschiede gar nicht arbeiten könnte. Am Anfange der Physik steht also das Schauen von Relationen.

Warum können nun die Aussagen über solche Relationen in der Physik nicht als Axiome dienen? Der Mathematiker kennt keine Theorien im Sinne der Physik. Er baut Systeme, und seine eigentlichen Axiome, die ja auch einfachste Relationen ausdrücken, sind immerhin so allgemein, daß sie ihm den Systembau ermöglichen. Der Physiker aber bedarf für seine Theorien notwendig viel allgemeinerer Aussagen, als es die über jene einfachen Relationen sind, mit deren Schauen er beginnt. So wirkt sich in der Mathematik mehr der Gegensatz der einfachen und komplizierten Relationen, in der Physik mehr der Gegensatz der speziellen und allgemeinen Relationen aus.

VIII.

Ich fasse zusammen, indem ich zugleich noch eine neue Terminologie einführe.

Beide Wissenschaften, die Mathematik so gut wie die Physik, stehen Wirklichkeiten gegenüber, die sie verstehen sollen, natürlich Wirklichkeiten total verschiedener Art. Beide Wissenschaften können die einfachen Relationen ihrer Gegenstandsgebiete geistig unmittelbar erfassen. Aber nur für die Mathematik eignen sich die Aussagen über diese Relationen als Axiome wenigstens eines Teiles. Die Mathematik muß in anderen Teilen, die Physik muß überhaupt ihre Axiome als direkt unerweisbare, nicht unmittelbar einsichtige Sätze aufstellen.

Ich nenne nun Teilaxiome solche, die nur einen Ausschnitt des Gegenstandsgebietes einer Wissenschaft mit erfassen helfen, Ganzaxiome solche, die auf das ganze Gegenstandsgebiet gehen. Was man bisher an mathematischen Axiomen kennt, sind ausschließlich Teilaxiome, und die verschiedenen mathematischen Axiomensysteme sind Teilaxiomensysteme. Ein Ganzaxiomensystem der Mathematik gibt es bisher noch nicht; die neuesten Forschungen Hilberts suchen es zu erreichen. In den Diskussionen der letzten Jahre über die physikalischen Axiome handelte es sich fast stets um Ganzaxiomensysteme. Ein Ganzaxiomensystem im Sinne der alten Physik wäre etwa folgendes: die euklidische Metrik, die Newtonschen Bewegungssätze, das Newtonsche Gravitationsgesetz, die Maxwellsche Elektrodynamik. Ein Ganzaxiomensystem im Sinne der neueren Physik stellen die beiden Hilbertschen Axiome dar: 1. Das Gesetz des physikalischen Geschehens ist durch eine gewisse Weltfunktion bestimmt und 2. ist diese Weltfunktion eine Invariante gegenüber beliebigen Transformationen der Weltparameter. Dazu kämen in beiden Fällen noch die allgemeinsten Axiome. Das erstgenannte physikalische Axiomensystem ist offenbar nichts weiter als die Summe von Teilaxiomensystemen und enthält sogar eine Aussage, die wir nach den Überlegungen zu Anfang ausscheiden müssen. Man sieht ohne weiteres bei diesem Vergleich, wie wenig Wert die frühere Physik auf das bewußte Herausarbeiten eines einheitlichen Axiomensystems gelegt hat. Physikalische Teilaxiomensysteme sind beispielsweise die Newtonschen Bewegungssätze oder die Maxwellschen elektrodynamischen Gesetze. In den neueren Diskussionen wurden nun fast immer die mathematischen Teilaxiomensysteme mit den physikalischen Ganzaxiomensystemen verglichen. Wir wissen jetzt, wie falsch das ist. Die ersteren sind gleichberechtigt, weil jedes von ihnen einen anderen Ausschnitt des zugehörigen Gegenstandsgebietes erfaßt. Die letzteren sind nicht gleichberechtigt, weil sie alle dieselbe Wirklichkeit erfassen wollen. Daß es in der Mathematik das Abtasten der Wirklichkeit mit Hilfe der uneigentlichen Axiome nicht in so ausgeprägter

Weise gibt wie in der Physik, liegt in dem verschiedenen Typus der Gegenstände der beiden Wirklichkeiten begründet; der mathematische Gegenstandstyp gestattet absolute Sicherheit der Schlüsse[1]) und bedarf deshalb durchschnittlich nur eines einmaligen Abtastversuchs.

Damit ist wohl der Sinn der physikalischen Axiomatik klar. Wenn ich den allgemeinen Grundgedanken noch einmal betonen darf, so ist es dieser: Der Physiker steht, ob er experimentiert oder theoretisch arbeitet, einer von ihm ganz unabhängigen Natur gegenüber, die er über ihre Struktur auf mannigfache Weise befragen kann und die ihn letzten Endes zwingt, seine Axiome so oder so zu gestalten.

Bonn (Universität), 23. September 1923.

Diskussion.

Herr Emersleben: Wenn Sie „euklidisch" einen durch Gültigkeit des Parallelenaxioms gekennzeichneten Bereich nennen: Wieso ist dann die Aussage „Innerhalb des euklidischen Bereiches gilt das Parallelenaxiom" ein Axiom, wie Sie sagten, und nicht eine unmittelbare Folge der Definition?

Herr Müller: Die Schwierigkeit, die Sie finden, hängt nur an Ihrer Auffassung des Begriffes „Definition" und seiner Bedeutung für die Umschreibung eines Gegenstandsgebietes. Ich verweise der Kürze der Zeit wegen auf die Publikation[2]).

1) Über den mathematischen Gegenstandstyp vgl. meine Schrift „Der Gegenstand der Mathematik mit besonderer Beziehung auf die Relativitätstheorie" (1922).

2) Anm. bei der Korrektur: Vgl. die erste Anmerkung und die verstreuten Stellen über die mathematischen Gegenstände.

J. Franck (Göttingen), Über sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen.

Da der Hauptinhalt des Vortrages inzwischen ausführlich unter dem gleichen Titel in einer Arbeit von G. Cario und J. Franck in der Zeitschrift für Physik erschienen ist und einige Erweiterungen in demnächst erscheinenden Göttinger Dissertationen gebracht werden sollen, so genügt hier, dem Wunsche der Redaktion dieser Zeitschrift folgend, ein kurzer Auszug.

Wir verstehen unter sensibilisierter Fluoreszenz von Gasen einen Vorgang, der sich in Mischungen zweier Gase beobachten läßt, wenn man das Gasgemisch mit einer Lichtsorte bestrahlt, die von einer der beiden Komponenten des Gases absorbiert wird. Bei passender Wahl der Versuchsbedingungen wird die aufgenommene Strahlungsenergie beim gaskinetischen Zusammenstoß von der ersten angeregten Atomsorte auf die zweite Atomart des Gasgemisches übertragen, so daß neben der Fluoreszenz des ersten Gases auch Fluoreszenzlicht des zweiten Gases beobachtet wird. Vorbedingung dafür ist, daß die Anregungsenergie des ersten Gases, d. h. der Betrag $h\nu$ des Lichtes, das absorbiert wird, groß genug ist, um Quantensprünge im zweiten Gase anzuregen. Bei niederer Temperatur beobachtet man dann alle die Spektrallinien des zweiten Gases, die eine Anregungsenergie besitzen, die kleiner ist, als das vom ersten Gase aufgenommene Quant. Solche Versuche sind bisher durchgeführt worden, indem Gemische von Quecksilberdampf mit Thallium, Silber, Blei, Wismut, Indium, Kadmium mit Licht der *Hg*-Linie 2536,7 Å bestrahlt wurden. Soweit die Serienordnung dieser Elemente bekannt war, ergab sich, daß alle nach Obigem zu erwartenden Linien auftraten. Dort, wo das Serienschema nicht bekannt war, wie beim Wismut, ermöglicht die Untersuchung Aussagen über die Anregungsenergie einiger Terme und somit über das Serienschema des betreffenden Elements.

Wenn die Temperatur des Gasgemisches so hoch gewählt wird, daß die Translationsenergie der zusammenstoßenden Atome nicht zu vernachlässigen ist neben der von der einen Atomsorte durch Absorption des eingestrahlten Lichtes aufgenommenen Quantenenergie, so läßt sich nachweisen, daß die Summe der relativen Translationsenergie beim Zusammenstoß und der absorbierten Quantenenergie als gemeinschaftlicher Energievorrat verwandt werden kann, um höhere Anregungsstufen eines der beiden Atome zu erreichen. In diesem Falle treten also Spektrallinien auf, die zu ihrer Anregung eine größere Energie bedürfen, als das $h\nu$ des eingestrahlten und von der einen Atomsorte absorbierten Lichtes. Ist umgekehrt das Quant des eingestrahlten Lichtes wesentlich größer, als die Energie, die zur Erreichung eines bestimmten Quantenzustandes des Atoms, auf das die Energie beim Zusammenstoß hinüberwandert, benötigt wird, so wird, wie es nach den thermodynamischen Überlegungen von Klein und Rosseland zu erwarten ist, der Überschuß an Energie verteilt auf die Translationsenergie der beiden zusammenstoßenden Atome. Dieser Vorgang läßt sich experimentell nachweisen durch den Dopplereffekt der Strahlung der auf diese Weise angeregten Atome. Eine so entstandene Dopplerverbreiterung wurde beobachtet bei der Fluoreszenzanregung des Natriums.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß vor und nach dem Zusammenstoß angeregter Atome und normaler Atome definierte Quantenzustände herrschen. Beim Zusammenstoß kann die ge-

samte zur Verfügung stehende Energie der Atome sich durch strahlungslose Übergänge anders verteilen. Dabei freiwerdende oder aufzubringende Restbeträge an Energie treten als Translationsenergie in Erscheinung oder werden aus ihr entnommen.

BESPRECHUNGEN.

A. Prey, C. Mainka, E. Tams, Einführung in die Geophysik. gr. 8⁰. 340 S. m. 82 Textabbildungen. 1. Auflage. Berlin, Julius Springer. 1923. Gz. M. 12.—, geb. M. 13.—.

Seit der schon älteren kosmischen Physik von Arrhenius (1903) sind an geophysikalischen Lehrbüchern noch erschienen nur „Die Physik der Erde" von Rutzki (1911) und „Das Lehrbuch der kosmischen Physik" von Trabert (1911). Die vielfache Bereicherung unseres geophysikalischen Wissens in der Zwischenzeit ist in der hier zu besprechenden „Einführung" für die behandelten Gebiete in umfassender Weise dargestellt. Der Titel des Buches ist allgemeiner, als dem Inhalt entspricht. Erdmagnetismus, Luft- und Erdelektrizität, Physik der Atmosphäre und Meeresströmungen sind nicht behandelt.

Das Buch zerfällt in drei Teile, von denen der I. geodätische Teil eine eingehende mathematische Behandlung erfährt. Im II. Teil, Seismik, erhält das Wesentliche in der Theorie der Instrumente und Methoden gleichfalls eine mathematische Einkleidung; im III. mehr geologisch-tektonischen Teil ist eine physikalisch-mathematische Behandlung nur ganz ausnahmsweise benutzt. Sie ist auch hier zu erstreben, wenn naturgemäß auch nur selten möglich; ist sie von anderen Autoren jedoch in einzelnen Fragen schon mit Erfolg verwendet.

I. Anwendung der Methoden der Erdmessung auf geophysikalische Probleme. Von Prof. Dr. A. Prey. S. 1—190. Der Verfasser behandelt in sehr übersichtlicher Weise die Bestimmung des Geoids aus Triangulierung (Kap. I) und aus Schweremessungen (Kap. II). Zunächst wird die Technik der geodätischen Messungen dargestellt, dann die Theorie der Methode und schließlich das Ziel: Die Trennung der systematischen (Lotabweichungen) und unregelmäßigen Differenzen (Lotstörungen) zwischen geodätischen und astronomischen Ortsbestimmungen, woraus sich durch Ausgleichrechnung das günstigste Referenzellipsoid nach Größe, Form und Lage ergibt. Darauf wird dann das Geoid punktweise bezogen. Im II. Kap. Schweremessungen werden die mathematsichen Grundlagen in breiter Weise behandelt (Laplacesche, Poissonsche Gleichung, Satz von Gauß, von Green). Ausführlich wird dann die mathematische Theorie der Instrumente und Meßmethoden (Reversionspendel, Siedethermometer, Eötvössche Drehwage) dargestellt, und schließlich das Clairautsche Theorem und die Ergebnisse der Schwermessungen diskutiert. Die Bestimmung der Seehöhe durch geometrisches, durch trigonometrisches Nivellement und durch barometrische Höhenmessung bilden das III. Kapitel. Ein weiter Raum wird im IV. Kapitel der Darstellung der Gezeiten eingeräumt. Das Flutpotential wird entwickelt, sodann ausführlich die Gleichgewichtstheorie, die dynamische Theorie von Laplace und Airys Kanaltheorie.

(S. 94, Zeile 18 von unten: statt Hauptmondtide S_2 muß es heißen Hauptsonnentide S_2.)

Verhältnismäßig kurz ist dagegen die für die Praxis der Flutvorhersage so sehr viel wichtigere harmonische Analyse der Gezeiten behandelt.

In einem Schlußkapitel V die Konstitution der Erde wird der Begriff der Isostasie und Tiefe der Ausgleichfläche entwickelt. Die letzten, jetzt schwer zugängigen Arbeiten der Coast and geodatic Survey der U. S. A. sind noch nicht dabei berücksichtigt. Sodann wurde die Dichteänderung im Erdinnern. Abplattung und Festigkeit der Erde untersucht; die Aufschlüsse, die sich hierfür aus den verschiedenen Beobachtungsgebieten, aus den Polhöhenschwankungen, aus den Flutkräften und aus den seismischen Bewegungen ergeben, werden gegenübergestellt.

II. Erbebenwellen von Prof. C. Mainka. S. 191—232. Im I. Kapitel, Seismische Instrumentenkunde, dem Spezialgebiet des Verfassers, wird Prinzip und Wirkungsweise verschiedener Seismographentypen an schematischen Skizzen und instruktiven Tabellen verdeutlicht. II. Kapitel. Seismometrie und Seismophysik gibt eine gute Übersicht über die Beobachtungsergebnisse und ihre Deutung. Zunächst wird die Laufzeitkurve für Fernbeben (leider nur bis 13000 km Herddistanz) und für Nahbeben besprochen. Der Energenzwinkel und die Reflexionen longitudinaler und transversaler Wellen werden erörtert; sodann die Methoden der Bestimmung der Herdlage und Herdtiefe. Das indirekte, zeichnerische Verfahren (nach Wiechert), den Weg der Erdbebenstrahlen im Erdinnern zu ermitteln, ist wiedergegeben. Das direkte rechnerische Herglotz-Wiechertsche nur erwähnt. Sodann folgen Angaben über die Beschaffenheit des Erdinnern, wie es sich aus seismischen Beobachtungen ergibt. Die theoretische Darstellung ist, wie wohl der Raummangel verlangt hat, gedrängt. Viele Einzelheiten über die historische Entwicklung unserer Kenntnis seismischer Erscheinungen geben mit der reichlichen Literaturangabe einen guten Wegweiser für das Studium spezieller Fragen.

Die Schwierigkeit, die für die Erklärung mancher Einzelheiten noch besteht, z. B. für die Hauptphase bei Nah- und Fernbeben, für die Nachläufer, die Dicke der obersten Kruste hätte wohl stärker hervorgehoben und die einschlägigen Arbeiten von Lamb Love und E. Meißner dazu herangezogen werden können, damit auch Fernerstehende auf die vorhandenen Unsicherheiten und ungelösten Probleme aufmerksam werden. Ein paar geeignet ausgewählte Originalkopien von Beben verschiedener Herddistanz einschließlich der Hauptwellen würden bei einer Neuauflage, trotz der dadurch verursachten Verteuerung doch sehr erwünscht sein.

III. Die endogen-dynamischen Vorgänge der Erde. Von Prof. E. Tams. S. 233—328. Diese eingehende Darstellung des Grenzgebietes zwischen Geophysik, Geologie und Tektonik ist sehr willkommen. Manche Begriffe, die uns schon vorher im I. und II. Teil begegnet sind und dort eine mathematisch-physikalische Behandlung fanden, sind hier von einem mehr geologisch-tektonischen Stand-



punkt aus betrachtet, so die Schwereanomalie, Isostasie, Kompensationstiefe, Erdbeben. Insofern bildet dieser Teil eine sehr erwünschte Ergänzung zu den beiden ersten Teilen. In Kapitel I und II wird das Grundgerüst der Erdrinde beschrieben, die auffällige und sehr bedeutsame Gliederung in Kontinental- und Tiefseetafel, woran sich die Erörterung der Entstehung der Ozeane und Kontinente und der allgemeinen isostatischen Lagerung der Massen anschließt. Weiter werden die Ursachen der Krustenbewegung besprochen, die Entstehung der Vortiefen, die Theorie der Schrumpfung und der Kontinentalverschiebung. Das orogenetische Zeitgesetz hätte dabei wohl erwähnt werden können. In zwei weiteren Kapiteln werden die makroskopischen Beobachtungen an Vulkanen und Erdbeben, ihre Häufigkeit, Verbreitung und Ursache mitgeteilt und je zwei große Vulkanausbrüche (Mt Pelée 1902/1903, Vesuv 1906) und Erbeben (S. Francisco 1906, Kalabrien 1908) eingehend beschrieben. Den Schluß bildet ein Kapitel V über die säkulare Verschiebung der Grenze zwischen Meer und Land.

Das Buch wendet sich in erster Linie an physikalisch vorgebildete Leser und setzt mathematische Schulung voraus. Der Physiker wird mancherlei Anregung finden und dadurch hoffentlich zur Mitarbeit an den Problemen der Geophysik ermuntert. Es ist natürlich, wie auch im Vorwort hervorgehoben ist, nicht möglich gewesen, bei einem so weit verzweigten Gebiet allen Spezialuntersuchungen gerecht zu werden.

Es wird besonders für den Geophysiker immer schwieriger, die ausländische Fachliteratur zu beschaffen, die ja ebenso wie in Deutschland in den verschiedensten Zeitschriften und Berichten zerstreut ist. Leicht bleiben darum manche ausländische Arbeiten unberücksichtigt. Mit dieser Schwierigkeit wird aber jedes neue Buch zu kämpfen haben. G. Angenheister.

Moedebecks Taschenbuch für Flugtechniker und Luftschiffer, bearbeitet und herausgegeben von R. Süring und K. Wegener unter Mitwirkung von H. Bader, K. Bassus, A. Berson, A. Betz, W. Bleistein, K. Breithaupt, W. Dörr, R. Emden, E. Everling, E. Ewald, R. Hugershoff, W. Klemperer, O. Nairz, O. Schwager, A. Stelling, A. Wedemeyer, A. Wegener, A. R. Weyl, C. Wieselsberger. Vierte, neu bearbeitete Auflage. 8⁰. XVI, 920 S. m. 326 Abbildungen. Berlin, M. Krayn. 1923. Gz. geb. M. 10. —

Die zwölf Jahre, die seit dem Erscheinen der letzten Auflage von Moedebecks Taschenbuch verstrichen sind (vgl. die Besprechung in dieser Zeitschr. **13**, 575, 1912), sind für die Fortentwicklung der Luftfahrt von überragender Bedeutung gewesen. So kann es nicht wundernehmen, wenn auch das Taschenbuch zum großen Teil völlig neu gestaltet werden mußte. Es ist ein entschiedenes Verdienst der Herausgeber, daß sie diesem Umstand durch Gewinnung eines stattlichen Stabes von Mitarbeitern aus den verschiedenen einschlägigen Gebieten Rechnung getragen haben. Fast alle Gebiete der Luftfahrt haben eine zum Teil erschöpfende, zum Teil wenigstens einführende vorzügliche Behandlung erfahren. Die Namen der einzelnen Abschnitte mögen einen Überblick über den reichen Inhalt geben: Die physikalischen Eigenschaften der Gase; die Physik der Atmosphäre; praktische Wetterkunde; Aerologie, Aerodynamik; Photographie und Photogrammetrie; Grundlagen der Navigation für Luftfahrzeuge; Ortsbestimmungen; Motoren und Luftschrauben; Mechanik des Flugzeuges; Flugzeugbau; die Führung des Flugzeuges; der motorlose Flug; Luftschiffbau; die Führung des Luftschiffes; der Kugelballon; Tabellen. Vom Standpunkt der Physik aus sei als besonders interessant auf die Bearbeitung der Aerodynamik durch Wieselsberger und Betz hingewiesen. Man findet hier aus berufener Hand eine Zusammenstellung alles dessen, was in der theoretischen und experimentellen Aerodynamik der letzten fünfzehn Jahre Neues geschaffen wurde. Dies verdient auch die Anteilnahme des nicht speziell flugtechnisch orientierten Physikers, da ein großer Teil der hier gewonnenen Erkenntnisse auch für die reine Hydrodynamik von wesentlicher Bedeutung ist. Außer diesem Teil wird den Physiker noch die „Mechanik des Flugzeuges" von Everling besonders interessieren, auch als Quelle einer Reihe schöner zeitgemäßer Anwendungen der mechanischen Gesetze für die allgemeinen physikalischen Vorlesungen. L. Schiller.

R. Schwarz, Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe. (Sammlung Vieweg, Nr. 43.) 2. vermehrte Auflage. gr. 8⁰. VI u. 52 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G. 1922. Gz. M. 2.—.

Die Neuauflage (s. Besprechung der 1. Auflage diese Zeitschrift **20**, 311, 1919) ist durch einen Abschnitt über den Graphit erweitert und auf Grund neuer Originalabhandlungen auf dem Gebiet der Keramik ergänzt worden. Das Heft wird auch weiterhin als kurze, knappe Einführung in das Gebiet der feuerfesten und hochfeuerfesten Stoffe von großem Wert bleiben. G. Cario.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Jena Dr. Heinz Prüfer für Mathematik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Aachen Dipl.-Ing. Dr. Peter Lipp zum ord. Professor der organischen Chemie ebenda.

Nobelpreise: Für Chemie dem ord. Professor der angewandten medizinischen Chemie an der Universität Graz Dr. Fritz Pregl, für Physik dem ord. Professor der Physik an der Universität Pasadena Dr. Robert Andrews Millikan.

Gestorben: Der wissenschaftliche Mitarbeiter der optischen Fabrik C. P. Goerz in Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Alexander Gleichen.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 21/22. 1./15. November 1923. 24. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 23 am 10. November 1923.

INHALT:

Hans Geitel zum Gedächtnis.

Von Edm. Hoppe.

(Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen 5. Nov. 1923.)



Hans Geitel wurde am 16. Juli 1855 in Braunschweig geboren als Sohn des Forstmeisters Geitel, welcher bald nach der Geburt seines Sohnes nach Blankenburg a. H. versetzt wurde. Hier verlebte Hans Geitel seine Jugendjahre und schloß schon auf dem Gymnasium innige Freundschaft mit Julius Elster, dem gleichaltrigen Nachbarssohne. 1875 bezog Geitel die Universität Heidelberg, um nach drei Semestern nach Berlin überzusiedeln, wo er 1879 die Oberlehrerprüfung bestand. Zum Herbst des Jahres trat er als Probekandidat in den Lehrkörper des Wolfenbütteler Gymnasiums, wo er im folgenden Jahre seine Anstellung als Gymnasiallehrer erhielt und 1889 Oberlehrer, 1896 Professor wurde. Sein Landesherr, der Herzog von Braunschweig, ehrte Geitel zu seinem 60. Geburtstage mit dem Geheimratstitel. Im Jahre 1881 wurde auch Elster am Gymnasium in Wolfenbüttel angestellt und wohnte mit seinem Freunde bei der Mutter Geitels bis zu seiner Verheiratung. Als dann Geitels Mutter starb, zog Geitel zu Elster und beide bauten sich am Neuen Wege ihr gemeinsames Wohnhaus mit einem gut

eingerichteten Laboratorium. Im April 1920 starb Elster und als dessen Witwe wenige Wochen später im Mai desselben Jahres ihrem Gatten im Tode folgte, bat Geitel seine Cousine Marie Scholz, ihren Lehrerberuf aufzugeben und ihm den Haushalt zu führen. Am 29. Juli 1922 verheiratete sich Geitel mit seiner Cousine. Doch schon im Frühjahr 1923 erkrankte Geitel und sollte sich im Krankenhause einer schweren Operation unterziehen, jedoch trat keine Genesung ein und am 15. August verschied er sanft und schmerzlos.

Die wissenschaftliche Arbeit Geitels beginnt gleich nach dem Einzuge Elsters in Wolfenbüttel und zeitigte schon 1882 die erste gemeinschaftliche Arbeit über die Elektrizitätserzeugung in der Flamme[1]). Es war kurz vorher anderweitig festgestellt, daß die Leitung des Stromes in der Flamme, wenn man den thermoelektrischen Strom durch Einstellung der Elektroden auf gleiche Temperatur ausschaltete, dem Ohmschen Gesetz genügte. Elster und Geitel fanden nun, daß für den Flammenstrom teils elektrolytische Ursachen nach der Natur des verbrennenden Gases, teils thermoelektrische Ursachen durch die Glühelektroden in Frage kommen. Besonders wichtig war der Nachweis, daß der Verbrennungsprozeß nicht die Ursache der Elektrizitätserzeugung sei, wie Pouillet 1827 behauptet hatte, indem sie zeigten, daß ein heißer Luftstrom ebenfalls die glühende Elektrode und die in dem Gase suspendierten Partikeln negativ erregte. In einer Reihe von Arbeiten verfolgten sie dies Thema weiter und stellten dabei fest, daß jedes erhitzte Gas unipolar leitend ist[2]).

Nach zwei Richtungen ist diese erste Arbeit der beiden Freunde für ihre Lebensarbeit die Quelle gewesen. Das ist erstens das elektrische Verhalten der Gase und zweitens die Wirkung von Glühelektroden. Zunächst wendet sich ihr Interesse der Luftelektrizität zu; wohl angeregt durch damals erschienene Arbeiten anderer Forscher führte das zur Frage der Entstehung der Gewitterelektrizität und sie untersuchten dabei den etwaigen Einfluß der Reibung und Influenz auf die Wassertropfenelektrizität[1]), deren Charakter dann Lenard (1892) in seiner Untersuchung der Wasserfallelektrizität feststellte. Angeregt durch eine Arbeit von Arrhenius (1888) über die Erzeugung der Luftelektrizität durch die Sonnenstrahlen untersuchten Elster und Geitel diesen Einfluß genauer und fanden, daß nicht nur direkte Sonnenstrahlen, sondern auch diffuses Tageslicht negativ geladene Leiter in kürzester Zeit entladen kann[2]) und erweiterten dadurch die Entdeckung von Hallwachs (1888) über den lichtelektrischen Effekt.

Aber auch die schon in ihrer ersten Arbeit aufgeworfenen Fragen über den Einfluß der Glühelektroden verfolgten Elster und Geitel weiter und fanden dabei die unipolare Leitung der Gase bei Anwesenheit von Glühelektroden, und zwar wurden Luft und Sauerstoff negativ, Wasserstoff positiv unipolar. Das veranlaßte sie, auf die zuerst von Giese (1882) aufgestellte Theorie, daß die Leitung der Gase eine elektrolytische sei, zurückzukommen und sie erklärten den Einfluß der Glühelektroden durch eine Ionisierung bzw. Elektronenbildung in dem Gase[3]). Sie sprachen dabei auch die Meinung aus, daß das elektrische Verhalten der Flamme auf Dissoziation beruhe.

Diese Ergebnisse führten zu der Frage, welchen Einfluß die Elektrodenbeschaffenheit auf den lichtelektrischen Effekt habe, und sie verbanden damit die weitere Untersuchung über den Einfluß der Wellenlänge des erregenden Lichtstrahls. Von den untersuchten Metallen zeigte Zink bei Bestrahlung durch ultraviolettes Licht den stärksten Effekt. Da Zink stark positiv ist, meinten sie, die noch

1) Wiedem. Ann. **16**, 193, 1882.
2) ib. **19**, 500, 1883; ib. **22**, 123, 1884.

1) Wiedem. Ann. **25**, 116 u. 121, 1885; ib. **32**, 74, 1887.
2) ib. **38**, 497, 1889.
3) ib. **31**, 109, 1887 u. **37**, 325, 1889 u. **38**, 27, 1889.

weiter auf der positiven Seite stehenden Alkalimetalle würden noch stärkere Wirkung zeigen, und in der Tat gelang es ihnen mit einer blanken Natriumfläche in stark verdünnter Luft einen großen Erfolg zu erzielen[1]). Bei dieser Untersuchung konstruierten sie den bekannten dreifachen Kugelsatz, der auch in anderen Arbeiten wiederholt benutzt wurde. Die Versuche mit verschiedenen Elektroden ergaben ferner das Resultat, daß Metalle desto mehr nach langen Wellen hin lichtelektrisch erregbar sind, je elektropositiver sie sind[2]). Die Beobachtung, daß die Balmainsche Leuchtfarbe die gleiche photoelektrische Wirkung zeigte, veranlaßte Elster und Geitel, eine große Reihe verschiedener Mineralien auf ihre photoelektrische Eigenschaft zu untersuchen. Das führte sie zu der Vorstellung, die zuerst von Ebert und E. Wiedemann (1890) geäußert war, daß die lichtelektrischen Vorgänge eine Art Resonanzerscheinung seien und mit der Phosphoreszenz zusammenhängen, so daß die phosphoreszierenden Substanzen ähnlich den natürlichen fluoreszierenden Mineralien lichtelektrisch empfindlich sind[3]). Von Lenard ist bekanntlich dieser Parallelismus zwischen Phosphoreszenz und Lichtempfindlichkeit näher untersucht.

Den Einfluß eines Magnetfeldes auf die lichtelektrische Entladung prüften Elster und Geitel in zwei Arbeiten und stellten eine Abhängigkeit fest von dem Winkel, den die Kraftlinien mit der Kathodenoberfläche bilden[4]). Dies. Resultat veranlaßte sie, nun auch den Einfluß der Schwingungsebene des erregenden Lichtes zu untersuchen mit dem Ergebnis, daß polarisiertes Licht auf eine Alkalikathode dann am stärksten wirkt, wenn die Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene steht. Ebenso sollte der photoelektrische Strom vom Einfallswinkel und der Absorption des Lichtes an der Kathode abhängig sein[1]). Durch die Untersuchungen von Pohl und Pringsheim (1910 u. 1911) über normalen und selektiven Photoeffekt ist diese Frage in anderem Sinne bekanntlich gelöst worden.

Es lag nahe, daß Elster und Geitel nun auch Kathodenstrahlen in den Bereich ihrer Untersuchungen zogen. Sie untersuchten dieselben im Magnetfelde und kamen zu der Auffassung, die auch von H. Hertz, Lenard, E. Wiedemann und Ebert ausgesprochen war, daß die Kathodenstrahlen nicht auf abgeschleudertes Elektrodenmaterial, sondern auf dem Lichte verwandte Schwingungen zurückzuführen seien. Aber sie fanden dabei das wichtige Resultat, daß die Kathodenstrahlen an gewissen Chlor-, Brom- und Jodsalzen reduzierende Wirkung ausübten, die diese Salze photoelektrisch empfindlich macht[2]).

Inzwischen war das Gebiet der Strahlung durch Röntgen 1895 und Becquerel 1896 außerordentlich erweitert. Die Frage nach der Energiequelle für die von Uran und Thorium ausgesandten Strahlen beschäftigte alle Physiker. Es standen zwei Hypothesen einander gegenüber, die von Crookes (Nature 58, 1898), daß die Substanzen Uran und Thorium die Eigenschaft hätten, von den sie treffenden Luft- und Gasmolekülen einen Teil der Energie zu absorbieren und in Strahlungsenergie umzuwandeln, und die Ansicht von Frau Curie (C. r. 1898), daß die Welt allgemein mit Strahlen, welche eine noch größere Durchdringungskraft als die Röntgenstrahlen hätten, angefüllt sei und Uran und Thorium die Fähigkeit hätten, diese Strahlen zu absorbieren. Beide Hypothesen wollten Elster und Geitel prüfen[3]). Sie arbeiteten mit Uranpecherz von Joachimsthal. Die Messung der Elektrizitätszerstreuung

1) Wiedem. Ann. **41**, 162, 1890 u. **42**, 564, 1891.
2) ib. **43**, 225, 1891.
3) ib. **44**, 722, 1891.
4) ib. **41**, 166, 1890 u. **46**, 285, 1892.

1) Wiedem. Ann. **52**, 413, 1894 u. **61**, 445, 1897.
2) ib. **56**, 733, 1895 u. **59**, 497, 1896 u. **62**, 599, 1897.
3) ib. **66**, 735, 1898 u. **69**, 88, 1899.

zeigte keinen Unterschied, ob das Uran in Luft oder im luftleeren Raum war; so erschien die Ansicht von Crookes als unwahrscheinlich. Um die Hypothese von Frau Curie zu prüfen, begaben sie sich in die beiden tiefsten Schächte bei Clausthal, aber auch am Fuß dieser Schächte war die Ausstrahlung ebenso groß wie an der Erdoberfläche. Daher stellen sie die Theorie auf, „daß das Atom eines radioaktiven Elementes nach Art des Moleküls einer instabilen Verbindung unter Energieabgabe in einen stabilen Zustand übergeht", und sie fügen hinzu: „Allerdings würde diese Vorstellung zu der Annahme einer allmählichen Umwandlung der aktiven Substanz zu einer inaktiven nötigen, und zwar folgerichtigerweise unter Änderung ihrer elementaren Eigenschaften" (Januar 1899). Das ist der Grundgedanke der von Rutherford und Soddy aufgestellten Zerfallshypothese. Auch die von verschiedenen Seiten behauptete Identität von Röntgen- und Uranstrahlen widerlegen Elster und Geitel, die Uranstrahlen werden im Magnetfelde nicht abgelenkt, aber die durch Uranstrahlen erzeugte Leitfähigkeit der Luft wird bei 1 mm Druck im Magnetfelde vermindert; Büschel- und Funkenentladung zwischen den Elektroden einer Holzschen Maschine wird durch Becquerelstrahlen verhindert, während Röntgenstrahlen das nicht leisten. Als drittes wichtiges Resultat dieser Arbeit finden sie, daß das aus dem Uranerz ausgefällte Bleisulfat ebenfalls radioaktiv ist. Diese Untersuchung führt Elster und Geitel dazu, die Elektrizitätszerstreuung in der Luft auch auf hohen Bergen zu prüfen[1]), auch da hat die staubfreie Luft unipolare Leitung (gegen einen Einwand von G. Wiedemann). Die Luft enthält stets Ionen und dieser Gehalt an Ionen, oder deren Geschwindigkeit wird durch Temperatursteigerung sehr vermehrt. Dabei aber finden sie[1]), daß die Atmosphäre dauernd Radiumemanation enthält, und benutzen zuerst die Methode, die Szintillation des Zinksulfidschirmes mit der Lupe zu verfolgen, welche in dem gleichen Jahre auch von Crookes entdeckt wurde und später von Regener, Rutherford und Geiger ausgebildet wurde. Bei der Beantwortung der Frage, woher diese Emanation in der Atmosphäre stamme, fanden sie, daß der Erdboden selbst radioaktiv sei. Nun hatten sie schon bei ihrer großen Untersuchung mit dem Uranpecherz 1899 gefunden, daß das aus diesem Erz ausgefällte Bleisulfat stark radioaktiv war. Sie verfolgten diese Spur weiter und suchten aus solchem Blei und Bleisalzen die radioaktive Substanz. Sie fanden dabei, daß Polonium die Aktivität bewirke und bestimmten dessen Halbzeit zu 143 Tagen[2]). Andererseits prüften sie die verschiedensten Körper auf ihren radioaktiven Charakter und stellten fest, daß Gartenerde, Salzbergwerke, erloschene Vulkane und Thermalquellen mehr oder weniger Radium enthielten[3]).

Nun wandten sich Elster und Geitel wieder den lichtelektrischen Versuchen zu. Lenard hatte 1899 nachgewiesen, daß der photoelektrische Strom nichts anderes sei als strömende Elektronen, so wollten sie nun bei Alkalimetallflächen unter Anwendung magnetischer Felder den Einfluß des Polarisationszustandes des erregenden Lichtes feststellen und glaubten gefunden zu haben, daß die Emission von Alkaliflächen, wenn die Schwingungsebene in der Einfallsebene liegt, unter gleicher Lichtabsorption etwa 50mal so groß ist, als wenn sie um 90° gedreht wird[3]). Jedoch konnte Pohl in demselben Jahre mit polarisiertem ultraviolettem Lichte den Nachweis erbringen,

1) Ann. der Phys. 2, 425, 1900.

1) Rep. of the Brit. Assoc. 538, 1903.

2) diese Zeitschr. 7, 841, 1906 u. 8, 273, 1907; Bericht d. Naturforsch.-Versamml. 1907 II, 37.

3) Programm Wolfenbüttel 1907.

4) Diese Zeitschr. 10, 457, 1909.

daß eine solche bevorzugte Richtung nicht vorhanden sei, sondern der selektive Photoeffekt die Versuche erkläre. Äußerst lichtempfindliche Substanzen gewannen Elster und Geitel dadurch, daß sie durch Kathodenstrahlen die Hydrüre der Alkalimetalle zersetzten, und erklärten diese Vermehrung der Lichtempfindlichkeit dadurch, daß auf diese Weise allen vom Licht angeregten Elektronen ein Entweichen aus dem Metall möglich sei[1]). In zwei folgenden Arbeiten dehnten sie die Untersuchung der photoelektrischen Emission an der Kaliumfläche über die Grenze des sichtbaren Spektrums ins Ultrarote aus[2]).

Daß bei diesen subtilen Untersuchungen Versuchsanordnungen und Apparate von Elster und Geitel gefunden wurden, die auch allgemeines Interesse fanden, ist ja selbstverständlich. Ich erwähne nur den sehr wirksamen Wasserstrahl-Duplikator[3]) und die Photometer. Schon Hallwachs hatte 1888 die Bemerkung gemacht, daß die Stärke der photoelektrischen Wirkung proportional der Intensität des erregenden Lichtes sei. Durch ihre Messungen wurden Elster und Geitel schon 1893 veranlaßt vorzuschlagen, diese Proportionalität zur Lichtmessung zu benutzen. So konstruierten sie zunächst das Zinkkugelphotometer[4]) zur Beobachtung der ultravioletten Sonnenstrahlung. Ihm folgte das Fadenelektrometer[5]), womit sie noch 10^{-14} Coul/sec messen konnten. Sie verbesserten die Einrichtung so weit, daß sie mit dem Photometer die Intensität des Sternlichtes messen konnten und die Proportionalität zwischen erregender Lichtstärke und Photostrom innerhalb der Grenzen 25000 und $6{,}10^{-4}$ Meterkerzen nachwiesen[6]). Bei der Anwendung dieses Photometers fanden sie auch den

1) Diese Zeitschr. **11**, 257, 1910.
2) ib. **12**, 758, 1911 u. **13**, 408, 1912.
3) Wiedem. Ann. **25**, 114, 1885.
4) Diese Zeitschr. **5**, 238, 1904.
5) ib. **10**, 664, 1909.
6) ib. **13**, 739, 1912 u. **14**, 741, 1913.

„Dunkeleffekt" und wollten zunächst die elektrolytische Leitung der Glaswände dafür verantwortlich machen. Die größte Vollkommenheit erreichten sie mit der Anwendung der Kaliumflächen in dem Photometer[1]). Auch die letzte gemeinsame Arbeit der beiden Freunde beschäftigt sich mit dem Photometer, mit welchem sie die photoelektrische Nachwirkung, d. h. den Dunkeleffekt untersuchen und feststellen, daß derselbe von der Phosphoreszenz des Glases und des Kaliumhydrürs herrührt[2]).

Elster hat das Erscheinen dieser Arbeit nicht mehr erlebt und nun ist auch Geitel seinem Freunde bald nachgefolgt. Wohl noch nie hat es in der wissenschaftlichen Arbeit eine solche Geistesgemeinschaft gegeben, wie wir sie bei Elster und Geitel bewundern, die so weit ging, daß mir Geitel einmal sagte, er könne nicht angeben, wer von ihnen beiden einen neuen Gedanken zuerst gehabt habe. Wenn aber einer von ihnen einen Vortrag hielt, so nannte er für die neuen Entdeckungen stets seinen Freund als Erfinder. Aus dem Altertum klingt uns die Sage von der unzertrennlichen Waffenbrüderschaft der Dioskuren. Hier haben wir auch eine durch das ganze Leben reichende Waffenbrüderschaft, aber die Waffen sind nicht Schwert und Schild, sondern geistige Waffen und die Resultate dieser geistigen Waffenbrüderschaft gehören nicht der Sage an, sondern sind wertvolle Bausteine für die physikalische Forschung aller Zeiten. Stets werden die Namen Elster und Geitel in der Geschichte der Wissenschaft als eine Einheit fortleben und wir, die wir in Hans Geitel unseren ersten Vorsitzenden des Gaues Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft verloren haben, wollen sein Gedächtnis treulich in Ehren halten.

1) Diese Zeitschr. **15**, 1, 1914 u. **16**, 405, 1915.
2) ib. **21**, 361, 1920.

(Eingegangen 14. November 1923).

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Absorption und Fortpflanzungsgeschwindigkeit von seismischen Oberflächenwellen.

(Vortrag deutsche Seismologentagung Jena 1923.)

(Vorläufige Mitteilung.)

Von B. Gutenberg.

Bei einem Erdbeben entstehen neben den longitudinalen und transversalen Vorläufern, die das Erdinnere passieren, auch Oberflächenwellen[1]). Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Wellen wurde neuerdings von E. Tams[2]) und G. Angenheister[3]) untersucht, von letzterem auch die Absorption. Während ersterer auf Grund sorgfältigster Bearbeitung eines umfangreichen Materials fand, daß sich die Oberflächenwellen am Boden des pazifischen Ozeans mit einer Geschwindigkeit $V = 3{,}897$ km/sec $\pm$ 0,028 m. F fortpflanzen, während in dem eurasischen Kontinent und in Amerika $V = 3{,}801$ km/sec $\pm$ 0,029 m. F beträgt, errechnete G. Angenheister für einige genau definierte Einsätze für den Ozean Werte, die durchschnittlich 25 Proz. größer waren als für die entsprechenden Wellen des gleichen Bebens, die kontinentale Bahnen durchlaufen hatten. Insbesondere fand er für den Beginn der Oberflächenwellen $V_{Ozean} = 4{,}58 - 4{,}70$ km/sec, $V_{Kont.} = 3{,}87 - 4{,}09$ km/sec, und für das erste Maximum V_{Ozean} 3,67 — 4,04 km/sec, $V_{Kont.} = 3{,}14 - 3{,}17$ km/sec.

Um diese Frage weiter zu untersuchen, wurden eine Reihe von Aufzeichnungen des Bebens, das am 11. Nov. 1922 um $4^h\,32^m\,37^s \pm 4^s$ m. F in Chile ($\varphi = -28^0{,}5 \pm 0^0{,}4$ m. F., $\lambda = -70{,}^0 2 \pm 0^0{,}7$ m. F.) stattgefunden hatte, eingehend untersucht und verglichen. Es ergab sich, daß zwei vollkommen voneinander unabhängige Gruppen von Oberflächenwellen die Erde mehrfach umkreist hatten, von denen sich die erste durch Perioden von über 1 Minute, vorwiegend etwa $2^1/_2$ Minuten, auszeichnete, während bei der zweiten die Perioden unter $^3/_4$ Minute lagen, meist mit den höchsten Werten begannen und bei Perioden von 16—22 sec ihre Maximalamplituden besaßen. Bezeichnen wir die erste Gruppe mit L; und zwar mit L_1 die Welle, die direkt auf dem größten Kreis vom Herd zur Station lief, mit L_2 die Welle, die in entgegengesetzter Richtung vom Herd über den Gegenpunkt die Station erreichte, mit L_3 die Welle L_1, nachdem sie die Erde über den Herd — Gegenpunkt — Station umkreist hatte, analog mit L_4 die Welle L_2 nach einem weiteren Umlauf um die Erde, so ergaben sich für die europäischen Stationen folgende Werte für die Geschwindigkeit V_L des Beginnes der L-Wellen (O = Beginn des Bebens):

aus:	$O-L_1$	$O-L_2$	$O-L_3$	$O-L_4$	L_1-L_3	L_2-L_4	L_1-L_2	L_2-L_3
V_L km/sec:	4,48	4,42	4,40	4,38	4,38	4,38	4,37	4,34

Für einige pazifische Stationen ergaben sich innerhalb der Beobachtungsfehler die gleichen Werte. Die Abnahme der ersten 4 Werte kann dadurch bedingt sein, daß die L-Wellen nicht gleichzeitig mit dem Moment des Bebens entstehen, dann können schwache Anfänge von L_3 und L_4 verloren gehen. Da andererseits L_1 durch Amerika—Atlantik—Teile von Europa, L_2 durch den Pazifik und Eurasien gelaufen sind, und daher letztere einen größeren Prozentsatz ozeanische Bahnen enthält als erstere (analog L_4 mehr als L_3), können wir obige Ergebnisse zusammenfassend schließen: Die L-Wellen haben sich mit einer innerhalb der Beobachtungsfehler konstanten Geschwindigkeit von $4^1/_3 - 4^1/_2$ km/sec ohne Rücksicht auf den Untergrund fortgepflanzt. Gehen wir nun zu den kurzperiodischen Oberflächenwellen über, die wir analog den L-Wellen mit W_1 bis W_4 bezeichnen wollen, so finden wir für die Geschwindigkeit V_W, mit der sich das erste Hauptmaximum der W-Wellen fortpflanzt:

aus:	$O-W_1$	$O-W_2$	$O-W_3$	$O-W_4$	W_1-W_3	W_2-W_4	W_1-W_2	W_2-W_3
V_W km/sec	3,52	3,90	3,67	3,73	3,71	3,71	4,28	3,43

Diese Zahlen, die durch die Ergebnisse an einzelnen pazifischen Stationen bestätigt werden, zeigen deutlich, daß die W_2- und W_4-Wellen durchschnittlich ausgesprochen schneller liefen, als die W_1- bzw. W_3-Wellen, d. h. die Geschwindigkeit der W-Wellen ist tatsächlich im Pazifik erheblich größer als an anderen Bahnen, und auch bei diesen verschieden.

Für den Absorptionskoeffizient[1]) k kam Angenheister zu $k_{Oz} = 0{,}00032 - 0{,}00037$, $k_{K.} =$

1) Über deren Theorie vgl. K. Uller, Elast. Oberflächen-Planwellen. Ann. d. Phys. **56**, 463, 1918.

2) Centralblatt f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie 1921, S. 44 u. 75.

3) „Beobachtungen an pazifischen Beben". Gött. Nachr. 1921.

1) K. Uller (l. c.) spricht vom „Extinktionskoeffizient", da bei kompliziertem Wellenbau bei der Fortpflanzung der Wellen Absorption vorgetäuscht werden kann.



0,00009 bis 0,00017. Für die L-Wellen konnte k nur recht unsicher berechnet werden. Es ergab sich $k_L = 0{,}00009-0{,}00019$. Ein Einfluß der durchlaufenen Bahn war nicht feststellbar. Für k_W ergab sich für die europäischen Stationen:

aus:	W_1 u. W_3	W_2 u. W_4	W_1 u. W_2	W_3 u. W_4	W_2 u. W_3
K_{II}	0,00021	0,00022	0,00032	0,00032	0,00015

d. h. genau wie bei Angenheister entspricht großer Geschwindigkeit eine starke Absorption.

Zusammenfassung: Bei dem Chilebeben vom 11. Nov. 1922 umliefen zwei Gruppen von Oberflächenwellen mehrfach die Erde. Die erste mit Perioden von über 1 Minute, meist $2^1/_2$ Minuten, besaß eine konstante Geschwindigkeit von $4^1/_3$—$4^1/_2$ km/sec und einen Absorptionskoeffizienten von etwa 0,00010—0,00015. Bei der zweiten (Perioden unter $^3/_4$ Minute, Periode des Amplitudenmaximums 16—22 sec) hängen Absorption und Fortpflanzungsgeschwindigkeit stark vom Untergrund ab, beide sind insbesondere unter dem pazifischen Ozean besonders groß; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist bei der zweiten Gruppe kleiner, die Absorption größer als bei der ersten. Die Vermutung liegt nahe, daß bei der zweiten Gruppe der verschiedene Aufbau der Oberflächenschichten eine wesentliche Rolle spielt (Kontinentalblöcke — Sima), während bei den langperiodischen Wellen nur die Elastizitätsverhältnisse der tieferen Schichten maßgebend sind. Andererseits sei darauf hingewiesen, daß nach theoretischen Untersuchungen über Oberflächen-Planwellen von K. Uller (l. c.) erheblich vor den seither beobachteten Scheerungswellen und Wellen mit Rayleighwellen-Charakter schon andere Arten von Oberflächenwellen zu erwarten sind. Ob es sich bei der beobachteten ersten Wellengruppe um diese handeln kann, und ob die zweite Gruppe aus Scheerungswellen oder Rayleighwellen bestand, konnte aus technischen Gründen nicht festgestellt werden.

Darmstadt, 23. Sept. 1923.

(Eingegangen 11. Oktober 1923.)

Methode zum Nachweis schwacher Absorptionslinien.

Von W. Schütz.

Bei den jüngst von W. Grotrian[1]) veröffentlichten Untersuchungen über Absorptionsspektra zeigte sich wieder die Schwierigkeit in für optische Zwecke geeigneten Gefäßen Metalldämpfe genügender Dichte herzustellen. Es dürfte daher jedes Verfahren willkommen sein, das zum Nachweis von Absorptionslinien geeignet ist und mit möglichst geringer Dichte des zu untersuchenden Metalldampfes auskommt. Mit Recht räumt man den Absorptionsspektra vor den Emissionsspektra einen großen Vorzug ein. Während bei der Emission durch die Anregungsbedingungen in unkontrollierbarer Weise das Atomgefüge und damit das emittierte Spektrum beeinflußt wird, geben die Absorptionsspektra reiner Dämpfe Auskunft über definierte physikalische Zustände der Atome. Der Nachweis der Existenz schwacher Absorptionslinien ist meist mit Schwierigkeiten verbunden. Einerseits stört bei okularer Beobachtung und bei photographischer Aufnahme die Überstrahlung durch den hellen Untergrund, andererseits nivelliert geringe Dispersion die Intensitätsunterschiede. Emissionslinien auf dunklem Untergrund werden durch diese Störungen nicht beeinflußt und leicht erkannt ohne Rücksicht auf das Auflösungsvermögen des Spektralapparates, letzteres kann daher im Interesse großer Lichtstärke sogar mit Vorteil bescheiden gewählt werden.

Zweck vorliegender Mitteilung ist es, ein sehr einfaches Verfahren anzugeben, nach dem man die Existenz von Absorptionslinien nachweisen kann, unter Benutzung der für Emissionslinien günstigen Bedingungen der Beobachtung heller Linien auf dunklem Untergrund.

Im Verlaufe magnetoopischer Untersuchungen machten wir die Erfahrung, daß unter geeigneten Bedingungen die Drehung der Polarisationsebene in unmittelbarer Umgebung schmaler Absorptionslinien im longitudinalen Magnetfelde einerseits in sehr schwachen Magnetfeldern[1]), andrerseits in höheren Feldern bei außerordentlich geringer Dampfdichte des Na beobachtet werden kann.

Die Versuchsanordnung war so getroffen, daß man das Licht eines Nernststiftes durch ein Absorptionsrohr mit Na-Dampf hindurchschickte und in einem Spektrographen analysierte. Das Absorptionsrohr war von einem elektrischen Ofen umgeben und in der Achse eines Solenoids gelagert, welches das longitudinale Magnetfeld lieferte. Vor und hinter dem Absorptionsrohr war je ein Nicol eingeschaltet, beider Schwingungsrichtungen wurden gekreuzt.

Zunächst ist das Gesichtsfeld im Spektral-

1) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **12**, 218, 1923, und **18**, 169, 1923.

1) W. Gerlach u. W. Schütz, Naturw. 1923, Heft 28, 637.

apparat infolge der Nicolkreuzung dunkel. Wird das Absorptionsrohr angeheizt, so beobachtet man bei erregtem Magnetfelde an der Stelle der D-Linien zwei feine helle Linien auf dem dunklen Untergrund. Diese Erscheinung ist in etwas anderer Form mit einer Na-Flamme als absorbierendem Medium von Righi zuerst beobachtet worden und abgesehen vom inversen Zeemaneffekt wesentlich verursacht durch dessen Begleiterscheinung im longitudinalen Magnetfeld, die Drehung der Polarisationsebene. In der Umgebung der Absorptionslinien findet eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes statt; derzufolge kreuzt der Analysator nicht mehr die Schwingungsrichtungen des Lichtes dieser benachbarten Frequenzen und die Umgebung der D-Linien erscheint im Spektrographen aufgehellt. Bei geringer Dispersion des Spektrographen ($^1/_{10}$ mm für den Abstand der beiden D-Linien bei unserem Apparat) ist natürlich eine Trennung dieser Umgebung von den Absorptionslinien unmöglich und man hat den Eindruck zweier Emissionslinien. Da die Begleiterscheinung des Zeemaneffektes an das Vorhandensein von Absorptionslinien gebunden ist, so ist umgekehrt die beobachtete Aufhellung ein Reagenz auf vorhandene Absorption im Metalldampf. Für den in Rede stehenden Zweck ist nun der Umstand von wesentlicher Bedeutung, daß verhältnismäßig niedere Feldstärken genügen, um bei sehr geringer Dampfdichte einen deutlichen Effekt hervorzurufen. Niedere Dampfdichten sind sogar günstig, weil die Drehung dann bis zur unmittelbaren Nähe der Absorptionslinien auftritt, wo sie sehr hohe Werte annimmt, also auch die ihr proportionale Aufhellung sehr stark wird. Beispielsweise konnte mit 20′ Belichtungszeit bei einer Feldstärke von nur 80 Gauß max. und einer Dampfdichte des Na von ungefähr 5×10^{-5} mm Hg[1]) in einem 60 mm langen Absorptionsrohr eine gut exponierte photographische Aufnahme gemacht werden. Okular läßt sich der Effekt bis zu Dampfdrucken von etwa 10^{-6} mm Hg[1]) verfolgen, während die Absorptionslinie in dem sehr reinen Na-Dampf erst bei 10^{-4} mm Hg[1]) wahrgenommen werden konnte.

Die Anwendung der Methode ist außerordentlich einfach. Die Herstellung des longitudinalen Magnetfeldes kann ganz oder teilweise von den Windungen des elektrischen Ofens mit übernommen werden, andernfalls genügen geringe Aufwendungen um einige 100 Gauß zu erzielen. Die Stromart ist gleichgültig: Gleich- oder Wechselstrom geben in gleicher Weise die Aufhellung. Da der Effekt mit der Feldstärke ganz wesentlich zunimmt, läßt sich die Empfindlichkeit durch stärkere Felder noch weiter steigern. In gleichem Sinne wirkt eine Ausdehnung der Belichtungszeit.

1) Die Dampfdrucke sind aus der gemessenen Temperatur des Absorptionsrohres mit Hilfe der Dampfdruckkurve von Ladenburg und Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **6**, 2, 1922, extrapoliert.

Des weiteren bedarf man nur zweier Nicols, die mit Glyzerinkittung im Ultraviolett bis etwa 2000 Å.-E. brauchbar sind.

Die Grenze der Methode ist dadurch gegeben, daß es nicht möglich ist, das Gesichtsfeld durch Kreuzung des Nicols vollkommen zu verdunkeln, so daß eine geringe Helligkeit des Untergrundes übrig bleibt. Die Aufhellung in der Nähe der Absorptionslinie muß sich von dieser geringen Helligkeit des Untergrundes abheben, um als solche erkannt zu werden.

Zusammenfassung: Es wird eine Methode zum Nachweis der Existenz schwacher Absorptionslinien angegeben, die auf der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in unmittelbarer Umgebung von Absorptionslinien beruht. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß die Absorptionslinien „umgekehrt" werden und so als helle Linien auf dunklem Grunde erscheinen; durch Ausdehnung der Expositionszeiten und starke longitudinale Magnetfelder ist man in der Lage, die geringe Absorption in Metalldämpfen niederer Dampfdichte in verstärktem Maße photographisch nachzuweisen[1]).

Vorliegende Methode ist ein Nebenergebnis einer noch zu veröffentlichenden Untersuchung, zu der die Hoshi-Stiftung und der „Elektrophysik-Ausschuß" der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Gerlach und dem Verf. reiche Mittel in äußerst dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt haben.

1) Vgl. auch die Methode von E. Madelung und R. Götze (diese Zeitschr. **24**, 257, 1923), in welcher auf ganz andere Weise derselbe Vorteil der Beobachtung „hell auf dunklem Grunde" zu erzielen versucht wird.

Frankfurt a. M., Physik. Institut der Universität, Oktober 1923.

(Eingegangen 13. Oktober 1923.)

Zum Saitenelektrometer neuer Form.

(Erwiderung auf die Einwände des Herrn Th. Wulf.)

Von C. W. Lutz.

In dieser Zeitschrift (**24**, 166, 1923) habe ich jüngst ein Saitenelektrometer neuer Form beschrieben, von dem Herr Wulf an selber Stelle (**24**, 299, 1923) behauptet, daß es im

Grunde genommen sein „Einfadenelektrometer“ sei und deshalb fortan auch seinen Namen zu tragen habe. Diese Behauptung ist durchaus ungerechtfertigt, wie die Entwicklungsgeschichte der beiden Instrumente erweist.

Der Gedanke, das von Ader erfundene und von Einthoven verbesserte Galvanometersaitenprinzip zur Konstruktion eines Elektrometers zu verwenden, wurde zuerst und unabhängig voneinander von M. Edelmann und mir (1905) gefaßt und in die Tat umgesetzt. (Siehe darüber diese Zeitschr. **9**, 100, 1908, Anm. 1.) So einfach und naheliegend dieser Gedanke vielleicht auch gewesen sein mag, seine konstruktive Durchführung stieß doch auf erhebliche Schwierigkeiten. Erst nach zahlreichen Versuchen, bei denen mich die Firma Edelmann, München tatkräftigst unterstützte, konnte ein brauchbares Instrument geschaffen werden, das ich dann später noch mehrmals verbesserte[1]).

Auf Grund dieser Versuche entwickelte sich eine Reihe mir eigentümlicher Konstruktionseinzelheiten, von denen ich nur als besonders wirksam die mikrometrisch verschiebbaren schneidenförmigen Elektroden (1908) und die Vorrichtung zum seitlichen Verschwenken dieser Schneiden (1912) hervorheben möchte.

Von diesen Konstruktionsteilen hat nun Herr Wulf für seine Elektrometer die ihm gerade zweckdienlich erscheinenden übernommen. So führte er schon bei seinem Zweifadenelektrometer (diese Zeitschr. **10**, 252, 1909) als „Neuerung“ die Schneiden ein, ohne auch nur den Urheber zu erwähnen.

Später hat Herr Wulf sein Zweifadenprinzip als weniger leistungsfähig wieder verlassen und den zuerst von Edelmann und mir in die Elektrometrie eingeführten Einfaden übernommen, also den wichtigsten und eigentlich wirksamen Teil eines Saitenelektrometers. Dazu aber auch alle jene Konstruktionsteile, durch die ein Saiten- oder Einfadenelektrometer erst besonders leistungsfähig wird, insbesondere auch die nur meinen Instrumenten eigentümlichen schneidenförmigen Elektroden mit Vorrichtung zum Verschwenken. Letztere Einrichtung ließ sich Herr Wulf sogar im September 1922 gesetzlich schützen, obwohl ich sie schon seit 1912 bei meinen Saitenelektrometern verwende.

Wenn somit das von Herrn Wulf angegebene „Einfadenelektrometer“ in allen wesentlichen Teilen meinen vorausgegangenen Elektrometerkonstruktionen gleicht, so ist die Behauptung, ich ließe jetzt Wulfsche Einfadenelektrometer in der Edelmannschen Werkstätte bauen, gewiß unberechtigt.

Die einzige Neuerung beim Wulfschen Einfadenelektrometer besteht in der elastischen Befestigung des einen Fadenendes. Dieser Gedanke stammt aber von Ader und auch dessen Ausführungsform (Spirale) ist sehr wohl bei Saitenelektrometern mit feinsten Fäden verwendbar, wie mir Versuche zeigten. Einfacher und leichter herzustellen ist die zuerst von Herrn Wulf angegebene Form der elastischen Saitenbefestigung mit Hilfe eines Quarzdrahtbügels. Es lag mir ferne, die Verdienste des Herrn Wulf um die Vervollkommnung der Aderschen Einrichtung zu verkennen oder absichtlich zu verschweigen.

Ebenso einfach und ebenso zweckmäßig wie der Wulfsche Bügel ist übrigens auch die von H. Greinacher (Elektrotechn. Zeitschr. **34**, 1486, 1913) bei seinem „Vibrationselektrometer“ verwendete federnde Saitenbefestigung in der Mitte eines quergespannten geraden Quarzfadens.

Beide Konstruktionen gestatten aber kein Auswechseln oder Erneuern der Saiten aus einem Vorrat durch den Gebraucher selbst. Es muß vielmehr zu jeder Reinigung oder Saitenerneuerung erst das ganze Instrument dem Fabrikanten eingeschickt werden. Ich habe daher dem elastischen Quarzdraht eine solche Form gegeben, daß das Auswechseln von Saiten ebenso einfach und bequem, ja noch ungefährlicher vorgenommen werden kann wie früher bei der beiderseits starr befestigten Saite. Die Vorteile dieser Verbesserung der elastischen Saitenbefestigung, die ich bei der Beschreibung des neuen Elektrometers im einzelnen angeführt habe, sind so bedeutend, daß ich darin einen entschiedenen Fortschritt über Wulf und Greinacher hinaus erblicke. Es kann daher nicht behauptet werden, daß ich genau dieselbe Fadenbefestigung ausführen ließe wie Herr Wulf. Trotzdem ich, wie Greinacher, einen federnden Quarzdraht zur Saitenbefestigung verwende, ist mein Saitenelektrometer, weil zuerst von mir bis in alle Einzelheiten erdacht und erprobt, immer noch kein Einfadenelektrometer nach Wulf.

Im übrigen kommt der elastischen Saitenbefestigung durchaus nicht die überragende Bedeutung zu, die Herr Wulf annimmt. Nur bei einem Laboratoriumsinstrument, bei dem Proportionalität zwischen Potential und Ausschlag über die ganze Skala hinweg auch bei größten Hilfsladungen verlangt wird, ist die elastisch oder nachgiebig befestigte Saite von Vorteil. Alles andere leistet auch der beiderseits starr befestigte Faden, wie meine früheren Veröffentlichungen zeigen. Ja, zu einfachen elektro-

1) C. W. Lutz, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. (math.-phys. Kl.) **37**, 61, 1907; diese Zeitschr. **9**, 100 u. 642, 1908, **13**, 954, 1912; **24**, 166, 1923.

statischen Messungen und besonders zu solchen im Freien verdient letzterer sogar den Vorzug. Es wird daher das von mir konstruierte „einfache Saitenelektroskop“ (diese Zeitschr. 17, 619, 1916) nach wie vor mit der starr befestigten Saite versehen.

Ich habe Herrn Wulf nie verwehrt, die mir eigentümlichen Konstruktionsteile für seine Fadenelektrometer zu verwenden. Darum möchte ich aber auch für mich das Recht in Anspruch nehmen, eine von Ader erfundene, von Herrn Wulf verbesserte, von Greinacher einem besonderen Verwendungszweck angepaßte Art der Saitenbefestigung auch meinerseits weiter ausbilden zu dürfen. Wie dann das damit ausgerüstete Instrument benannt wird, ist für mich ganz nebensächlich; denn mir kommt es allein darauf an, für die jetzt vielfach erforderlichen feinen elektrostatischen Messungen ein empfindliches und leicht zu handhabendes Elektrometer zu schaffen und damit der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen.

München, 11. September 1923.

(Eingegangen 13. September 1923.)

Über die Herstellung reinster, undurchsichtiger Metallschichten durch Kathodenzerstäubung und deren optische Konstanten.

Von Franz Rother und Karl Lauch.

Für die optischen Eigenschaften einer Metallschicht sind der Brechungsindex n, der Absorptionskoeffizient k, der Absorptionsindex x und das Reflexionsvermögen R kennzeichnend, aus denen sich der Haupteinfallswinkel φ und das Hauptazimut $\overline{\psi}$ errechnen lassen. Durchsichtige Metallschichten sind vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[1]). An ihnen hat sich als wesentlichstes Resultat ergeben, daß bei gleicher Reinheit der Schicht die optischen Parameter eine Funktion der Schichtdicke sind, denn mit wachsender Schicht nimmt n ab, x wird dagegen größer. Von einer gewissen Stärke an, die für Silber 105, Gold 100, Platin 90 und Kupfer 50 $\mu\mu$ beträgt, nähern sich die optischen Konstanten denen für massives Metall.

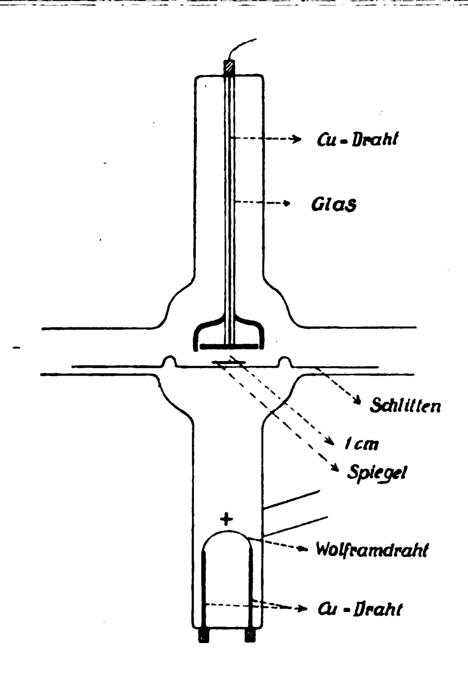
Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die optischen Konstanten undurchsichtiger Metallschichten zu bestimmen. Untersucht wurden die Metalle Silber, Gold, Platin, Kupfer und Nickel. Da größter Wert auf die Reinheit der Schichten gelegt werden sollte, wurde zur Herstellung der Spiegel eine Zerstäubungsanlage verwendet, wie sie von einem von uns[1]) beschrieben worden ist. Das Zerstäubungsgefäß setzte sich aus einer helmförmigen Glasglocke mit aufgeschliffenem, tellerartigen Untersatz zusammen. Die Anode, sowie die gegen Zerstäuben durch Röhren aus Jenaer Hartglas geschützten Zuführungsdrähte der Elektroden bestanden aus Kupfer. Die Kathoden waren runde Platten aus gewalztem Blech, in deren Mitte eine Fassung für ein 3 mm-Gewinde aus dem gleichen Metall aufgenietet oder aufgelötet war. Die Silber-, Gold- und Platinkathoden wurden öfters zur Reduktion in der Wasserstofflamme bei schwacher Rotglut ausgeglüht, die Kupfer- und Nickelkathode abgeschmirgelt und abgewischt. Um ein Bestäuben der Glockenwandung möglichst einzuschränken, wurde anfangs die Kathode mit einer Glimmer- oder Glasscheibe bedeckt. Dies erwies sich jedoch nicht als zweckmäßig, da der Glimmer Gaseinschlüsse enthielt und ebenso wie Glas infolge Auftretens von Entladungsfunken am Rande der Kathode verbrannte. Zur Bestäubung wurde nur bestes, völlig kratzenfreies Spiegelglas verwendet, das zur Vermeidung von Oberflächenschichten gründlich in verdünnter Salpetersäure, Seifenwasser und destilliertem Wasser gekocht wurde. Alle Hähne sowie Schliffe wurden mit Fett nach Angabe von Franz Rother[2]) gedichtet, eine Flüssige-Luftfalle vor der Glocke beseitigte die letzten Spuren der Fett- und Quecksilberdämpfe aus der Pumpanordnung. Als Zerstäubungsgas diente im allgemeinen elektrolytisch gewonnener Wasserstoff nach Niese[3]), dessen Reinheit durch Spektraluntersuchung in elektrodenlosen Röhren verbürgt war. Zur Gewinnung verschiedener Reinheitsgrade der Schichten wurde noch in dem in Bomben käuflichen Wasserstoff und Stickstoff (etwa 95 Proz. Reinheit) zerstäubt.

Um den schädigenden Einfluß des Fettes und der Gasreste zu beseitigen, die an den Glockenwänden haften, wurde ein Zerstäubungsgefäß von folgender Form benutzt (s. Fig. 1). An einem 6 cm weiten Glasrohr, das oben und unten die Zuführung für die Elektroden enthielt, befanden sich senkrecht in der Mitte zwei gegenüberliegende Ansätze von 3 cm Weite und 10 cm Länge. Die Anode bildete ein Wolframdraht, der als Glühkathode benutzt werden konnte und somit während des Entgasungsprozesses ein Bewerfen der Zerstäubungskathode mit Elektronen

1) W. Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8, 65, 1878; E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8, 432, 1902; E. Hagen u. H. Rubens, Drud. Ann. 1, 352, 1900; W. Betz, Ann. d. Phys. 18, 590, 1905; A. Kundt, Wied. Ann. 34, 469, 1888; Shea, Wied. Ann. 47, 202, 1892; C. Statescu, Ann. d. Phys. 33, 1032, 1910; N. Galli u. K. Försterling, Gött. Nachr. 1911; M. Planck, Diese Zeitschr. 15, 563, 1914; H. Fritze, Ann. d. Phys. 47, 777, 1915.

2) Franz Rother, Deutsche opt. Wochenschr. 7, 578, 1921.

3) G. Niese, Diese Zeitschr. 24, 12, 1923.



bis zum Erglühen derselben gestattete. Die Kathode bestand entweder aus einer Silber-, Kupfer- oder Nickelplatte von 2 cm Durchmesser und 0,5 mm Dicke mit hartaufgelöteter 3 mm-Fassung. Ein weiter Glastrichter über der Kathode schützte die Glockenwandung vor zu starkem Bestäuben.

Der Spiegel lag auf einem Schlitten aus Glasstäben, der in die beiden seitlichen Ansätze eingeführt wurde. Der Abstand des Spiegels von der Kathode betrug 1 cm. Nach Zuschmelzen der Ansätze und während der Evakuierung der Anlage auf Hochvakuum mittels einer Diffusionsquecksilberpumpe mit rotierendem Lichtbogen (3,5 Amp. bei 110 Volt) wurde die Glocke zur vollständigen Entgasung 1 Stunde lang in einem darübergestülpten Asbestofen auf etwa 300° erhitzt. Alsdann erfolgte nach mehrmaligem Einleiten von Wasserstoff die Zerstäubung. In beiden Glocken wurde zu Anfang der Spiegel mit einem durch Eisenstückchen beschwerten Glimmerblättchen bedeckt und auf dieses zerstäubt, nach einigen Minuten Zerstäubungsdauer wurde es magnetisch weggezogen. Zerstäubt wurde mit Gleichstrom, den zwei hintereinandergeschaltete Hochspannungsdynamomaschinen von zusammen 10000 Volt Hochspannung lieferten. Im Stromkreis befand sich ein Milliamperemeter, ein Multohmwiderstand und ein Schalter, sowie eine Hörnersicherung, an den Elektroden lag ein elektrostatisches Voltmeter. Spannung und Stromstärke wurden durch das Vakuum, das mit einem Mac Leod gemessen wurde, sowie durch die Erregung der Maschine reguliert. Der Crookessche Dunkelraum befand sich meist nahe am Spiegel, parallel der Kathode. Bei dieser Lage zerstäubte das Metall am gleichmäßigsten und raschesten. Zu große Nähe des Dunkelraumes oder zu starke Wölbung desselben läßt den Spiegel zu heiß und matt werden. Beim Gebrauch viereckiger Glasplatten treten in der Schicht mitunter diagonale Streifen geringerer Dicke auf, runde Glasscheiben sind deshalb vorzuziehen. Unter allen Metallen war die Herstellung äußerlich einwandfreier Silber- und Goldschichten deshalb am schwierigsten, weil infolge der starken Erwärmung und des niedrigen Schmelzpunktes der Kathode (Silber 961°, Gold 1064°) die Schichten sehr oft matte Stellen aufwiesen. Inhomogenitäten des Materials, vor allem an der Nietstelle, trugen gleichfalls zu diesem Übelstand bei, den erst längeres Ausglühen der Elektroden etwas zu beheben vermochte[2]). Die Gewinnung einwandfreier Platin-, Kupfer- und Nickelschichten gelang ohne weiteres.

Reine, dünne Silberspiegel zeigten im durchfallenden Lichte eine blaue Farbe, an den schwächsten weit von der Kathode entfernten Stellen waren sie rot durchsichtig. Platin war in der Durchsicht rein grau, Kupfer grün mit einem Stich ins Gelbe, Nickel graubraun. Gold erschien immer grün, blaues Gold konnte niemals beobachtet werden. Eine katalytische Wirkung des Platins beim Einleiten von Luft konnte nur einmal beobachtet werden. Das Ausbleiben dieser Erscheinung ist sicher auf Fehlen des Sauerstoffes während der Zerstäubung zurückzuführen. Mehrere Spiegel der verschiedenen Metalle bekamen nach kurzem Liegen an der Luft durch Lösen der Schicht von der Unterlage ein mattes und durchlöchertes Aussehen. Ließ man einen Spiegel mehrere Stunden in der Glocke liegen und bestäubte ihn dann aufs neue, so wurde die Schicht ebenfalls regelmäßig matt. Der Grund dieser Vorgänge ist in Spannungsänderungen des niedergeschlagenen Metalls zu suchen. Silber- und Goldschichten hafteten auf Spiegelglas sehr wenig, verunreinigt überhaupt nicht, Platin-, Kupfer- und Nickelbeschläge meistens sehr fest. Jedes Metall zerstäubte am raschesten in Stickstoff, wobei auch regelmäßig sehr schöne Schichten gewonnen wurden, weniger schnell in Luft, am langsamsten in Wasserstoff. Zu Anfang jeder Zerstäubung machte sich ein Anstieg des Vakuums bemerkbar, der bei Platin und Kupfer am stärksten auftrat. Die größte Zerstäubungsgeschwindigkeit besaß Kupfer, die geringste Nickel. Verschiedener Abstand der beiden Elektroden änderte an der Zerstäubungsgeschwindigkeit nichts, ebenso beschleunigte Glühen der Kathode den Vorgang nur wenig.

2) loc. cit.

Tabelle I.

Metall	Durchmesser der Kathode cm	Spannung Volt	Stromstärke Milliamp.	Druck mm Hg	Abstand der Kathode vom Spiegel cm	Zeit in Min.	Gas
Silber	2	800	25	0,6	1,0	5	reiner H_2
Silber	19	2300	50	0,2	2,0	20	„
Gold	6	850	45	0,6	2,0	19	„
Platin	5	1400	38	0,2	2,0	10	„
Kupfer	2,5	800	35	0,6	2,5	9	„
Nickel	2,0	1400	40	0,2	2,5	10	„
Silber	5	1600	28	0,2	2,0	12	Stickstoff (Bombe)
Gold	6	1500	40	0,8	2,5	9	„
Platin	5	2500	30	0,2	2,0	7	„

Tabelle II.

	Silber			Gold			Platin			Kupfer			Nickel		
	n	k	R	n	k	R	n	k	R	n	k	R	n	k	R
$\lambda = 578$				0,302	2,70	86,5 Proz.	1,92	4,05	69,2 Proz.	0,501	1,99	67,9 Proz.	2,34	2,21	41,6 Proz.
$\lambda = 546$	0,168	3,1	494 Proz.	0,446	2,39	77,2 „	1,83	3,85	67,9 „	0,925	1,93	50,4 „	1,85	2,02	39,4 „
andere Beobachter:															
Gelb [2])	0,18	3,67	95,3 Proz.	0,37	3,01	85,0 Proz.	2,06	4,26	70,1 Proz.	0,64	2,62	73,2 Proz.	1,79	3,32	62,0 Proz.
Grün	0,176	3,30	94,2 „	0,98	2,07	57,4 „	2,28	3,39	58,9 „	0,89	2,23	58,4 „	1,50	3,09	62,1 „

in der schlifflosen Glocke:

	Silber			Kupfer			Nickel		
	n	k	R	n	k	R	n	k	R
$\lambda = 578$	0,172	3,34	94,5 Proz.	0,515	2,53	76,3 Proz.	1,84	2,97	56,5 Proz.
$\lambda = 546$	0,166	3,13	94,0 „	0,901	2,43	62,2 „	1,81	2,86	54,5 „

Auf Grund aller gemachten Erfahrungen ergab sich zur Erzielung schöner Spiegel für jedes Metall die folgende Regel:

Niedriges Vakuum (0,9 bis 0,1 mm), niedrige Spannung (800 bis 3000 Volt), große Stromstärke, die natürlich durch die Größe der Kathode bedingt ist; Dunkelraum nahe Spiegel — etwa $^1/_3$ des Abstandes zwischen Schicht und Kathode — und nicht gewölbt. Je höher der Schmelzpunkt der Kathode liegt, um so höher kann man Vakuum und Spannung wählen. Im besonderen ergaben sich für die untersuchten Metalle folgende Daten (s. Tabelle I).

Die Berechnung der optischen Konstanten der Schichten aus Reflexionsbeobachtungen der relativen Phasendifferenz Δ und des Azimuts ψ bei beliebigen Einfallswinkel φ erfolgte auf Grund der strengen Formeln der Metalloptik, wie sie von O. Wiener[1]) zusammengestellt worden sind. In der mit Schliffen versehenen Glocke ergaben sich die in Tab. II enthaltenen Werte:

Vergleicht man die Zahlen der Schliffglocke mit denen der schlifflosen, so findet man bei den leichtoxydierenden Metallen Kupfer und Nickel eine größere Reinheit in der schlifflosen Glocke; beim Silber unterscheiden sich die Werte nur wenig. Gegenüber anderen Beobachtern ist, abgesehen von Nickel, ein kleineres und größeres Reflexionsvermögen R festzustellen.

Es sind noch Werte mit viel kleinerem n, jedoch auch kleinerem k und R gefunden worden. Außerdem wurden bei allen Metallen Schichten gewonnen, die trotz größter Reinheit bei der Herstellung ein größeres n und kleineres R und k aufwiesen. Schichten dieser Art genügen, wie hier nur angeführt werde, den Bedingungen der Wienerschen Stäbchendoppelbrechung[1]), wenn die Schichten gleiches k aufweisen. Es hat sich ferner gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient k charakteristisch für das Gefüge der Schicht ist, ebenso wie der Haupteinfallswinkel.

Schließlich wurde noch gefunden, daß zwischen den einzelnen Konstanten ein funktionaler Zusammenhang bei verschiedenen Reinheitsgraden besteht. Ausführliches Zahlenmaterial wird in der in den Annalen erscheinenden Arbeit des Herrn Lauch mitgeteilt werden.

Physikalisches Institut d. Universität Leipzig, November 1923.

(Eingegangen 26. November 1923.)

1) O. Wiener, Abhandl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. V, 1908.
2) Drude, Wied. Ann. **39**, 481, 1890.
3) Minor, Drud. Ann. **10**, 613, 1903.
4) Maier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.

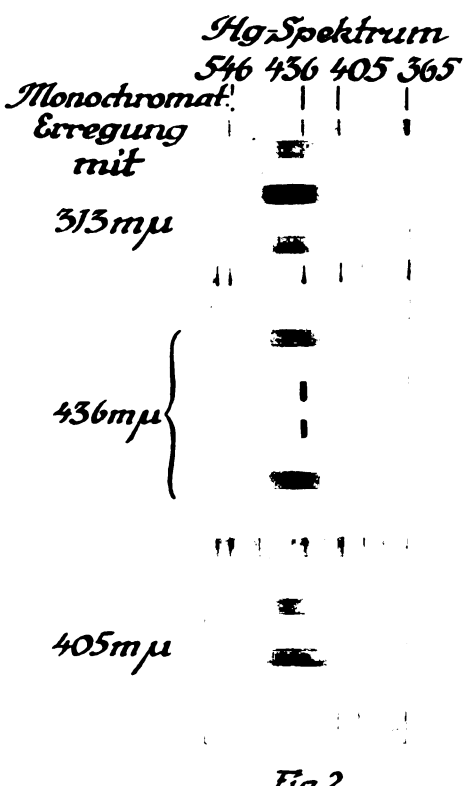


Fig. 2
CaSBi a
Emissionsbande bei verschiedener
Erregung.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BONN VOM 16.—22. SEPTEMBER 1923.

B. Gudden (Göttingen), Über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren. (Mit Tafel XI.)

Auf dem Boden der Quantentheorie ist es eine zwingende Forderung des Energiesatzes, daß bei Photolumineszenz das emittierte Licht nicht kurzwelliger sein kann als das absorbierte, erregende.

Gegen diese Stokessche Regel gibt es eine Reihe sicherer Verstöße. Ein solcher liegt in obigem Sinne natürlich nur dann vor, wenn auch bei monochromatischer Erregung in der Emission kürzere Wellenlängen auftreten, nicht dagegen schon beim Ineinandergreifen breiter Erregungs- und Emissionsgebiete. Wenn es sich bei solchen Ausnahmen von der Stokesschen Regel um reine Photolumineszenz handelt und nicht etwa um durch Lichtabsorption ausgelöste Chemilumineszenz, so muß der Energiemehrbedarf der Wärmeenergie entnommen werden. Ein unmittelbarer Übergang zwischen kinetischer und Anregungs- (und damit Strahlungs-) Energie mag bei Gasen vorkommen, in Flüssigkeiten und festen Körpern besteht dagegen wohl ein verwickeltes Zusammenwirken mehrerer Molekularfelder (Nähewirkung, Starkeffekt).

Durch Nichols und Merritt ist erwiesen, daß bei gewissen fluoreszierenden Lösungen nicht nur Verstöße gegen die Stokessche Regel vorkommen, sondern daß sogar die Intensitätsverteilung in der Emissionsbande völlig unabhängig davon ist, ob das erregende Licht höhere Frequenz hat als der kurzwellige Teil der Emissionsbande oder nicht[1]). Im Gegensatz zu diesem Befund an Lösungen nimmt Lenard für die Erdalkali- und Zinksulfidphosphore strenge Gültigkeit der Stokesschen Regel an: In den seltenen Fällen des Ineinandergreifens von Absorptions- und Emissionsbande soll bei monochromatischer Erregung nur der Teil der Emissionsbande erscheinen, der langwelliger als das erregende Licht ist[2]).

Ein soweit gehendes „Energiegedächtnis" (Lenard) scheint jedoch schwer mit den Grundlagen der bewährten Lenardschen Phosphoreszenztheorie vereinbar: Nach dieser Theorie beruht das Auftreten einer breiten Bande anstatt einer scharfen Linie darauf, daß die beiden Energiestufen, zwischen denen der Quantensprung stattfindet, infolge räumlicher und zeitlicher Schwankungen der gegenseitigen Lage der molekularen Kraftfelder beträchtlich verschiedene Werte annehmen. Die Intensitätsverteilung in einer einheitlichen Bande wird daher durch eine Wahrscheinlichkeitskurve gegeben[1]). Dabei kommen zwei Energiequellen für die Lichtemission in Betracht:

1. Thermischer Überschuß und 2. konservative Aufspeicherung. In beiden Fällen wäre aber von vornherein weitgehende Unabhängigkeit der Emissionsbande von der erregenden Wellenlänge zu erwarten. Im ersten Fall hängt nämlich die bei der Rückkehr des Elektrons abgegebene Energie gar nicht von der ursprünglich aufgenommenen ab. Im zweiten Fall ist zu berücksichtigen, daß die Zeit zwischen Aufspeicherung und Emission stets groß ist gegenüber der Dauer der Wärmeschwingungen, so daß auch bei ausschließlicher Absorption von sehr unwahrscheinlich kleinen Quanten $h\nu$ bis zur Emission sich stets wieder die wahrscheinlichste Verteilung hergestellt hat, d. h. es werden auf Kosten der Wärmeenergie vornehmlich größere Energiebeträge abgegeben.

Es erschien daher wünschenswert experimentell zu prüfen, ob in der Tat eine der Erwartung widersprechende strenge Geltung der Stokesschen Regel die Einführung einer besonderen Hypothese notwendig macht.

Für diese Untersuchung waren folgende drei Phosphore nach Lage von Erregungs- und Emissionsverteilung geeignet: *CaSBiα*, *SrSBiα*, *ZnSCuα*, vgl. die schematische Fig. 1. Die Beobachtung bzw. Photographie erfolgte phosphoroskopisch in einem Spektralapparat von Schmidt & Haensch. Hauptwert wurde auf Ausschaltung alles falschen kurzwelligeren Lichtes gelegt; das läßt sich nur mit doppelter oder gar dreifacher spektraler Zerlegung des erregenden Lichtes erreichen, da es Filter der erforderlichen spektralen Enge nicht gibt. Vor jeder Belichtung wurden die Phosphore durch genügende Erhitzung ausgeleuchtet, so daß keine Lichtsumme von früherer Belichtung aufgespeichert blieb.

Beweisend erscheinen die Photogramme an *CaSBiα*, vgl. Fig. 2 (Taf. XI). Hier ist die Emissionsbande für verschiedene Belichtungs-

1) E. L. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 403; **19**, 18, 1908.

2) P. Lenard, „Ausleucht. u. Tilgung", Heidelberg. Akad. 1917, A 5, S. 13; 1918, A 8, S. 29; A 11, S. 31.

1) P. Borissow, Ann. d. Phys. **42**, 1321, 1913.

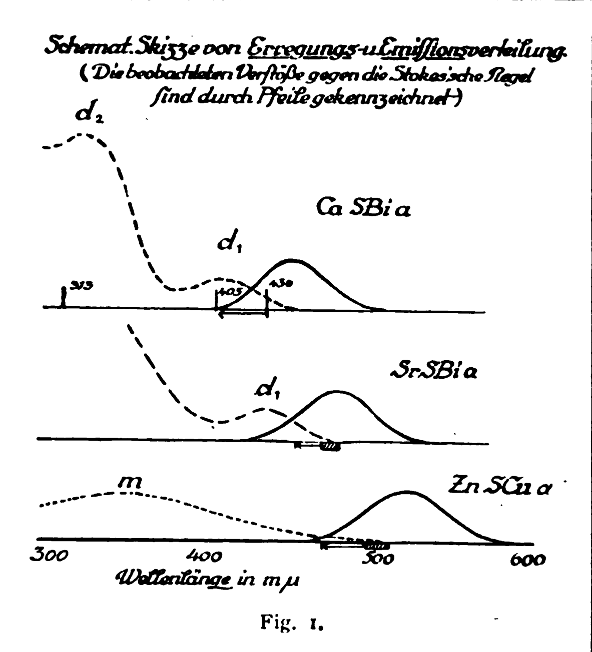


Fig. 1.

zeiten aufgenommen bei streng monochromatischer Eregung:

1. mit 313 $m\mu$ aus dem kurzwelligen Erregungsgebiet d_2,
2. mit 436 $m\mu$ aus d_1, und zwar innerhalb der Emissionsbande,
3. mit 405 $m\mu$ aus d_1, und zwar außerhalb der Bande.

Für den Fall 2 sind Vergleichsaufnahmen beigefügt, bei denen das erregende Licht unmittelbar in den Spektralapparat fiel, um spektrale Reinheit und verwendete Spaltweite zu zeigen. Auf den Originalaufnahmen läßt sich die Bande übereinstimmend für alle drei Erregungen bei genügend langer Belichtung bis etwa 407 $m\mu$ verfolgen, also im Fall 2 um rund 20 $m\mu$ kurzwelliger als das erregende Licht ist. Überdies scheint die Intensitätsverteilung der Bande in allen Fällen die gleiche zu sein.

Zu entsprechenden Ergebnissen gelangt man an *SrSBia* und *ZnSCua*. Bei okularer[1]) Beobachtung lassen sich auch hier sichere Abweichungen vom Stokesschen Gesetz feststellen, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Kürzeste beobachtete Wellenlänge in der Erregung	in der Emission
SrSBia	472 $m\mu$	454 $m\mu$
ZnSCua	497 $m\mu$[2])	470 $m\mu$

1) Auf photographische Festlegung wurde hier verzichtet, da wegen der geringen Intensitäten der hier anzuwendenden Lichtquellen allzu lange Belichtungszeiten nötig wurden.

2) Bei keinem untersuchten *ZnSCua*-Phosphor war mit 546 $m\mu$ noch eine phosphoroskopisch nachweisbare Erregung festzustellen, vielmehr endete die *m*-Erregung bei 500 $m\mu$ in Übereinstimmung mit der von Tomaschek gegebenen Figur (R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**, 213, 1921).

Wesentlich bei der Beobachtung war vollständigstes Ausschalten etwa gestreuten erregenden Lichtes und günstig auch das Abblenden des langwelligeren helleren Teiles der Emissionsbande; es wirken hier Intensitätsabnahme der Bande und Empfindlichkeitsabnahme des Auges zusammen und täuschen leicht eine kürzere Bandenerstreckung vor, als wirklich vorhanden.

Es gibt somit auch bei Phosphoren wahre Verstöße gegen die Stokessche Regel. Sie entstehen zweifellos auf Kosten der molekularen Wärmeenergie. Die mittlere molekulare Energie ist bei Zimmertemperatur rund $^1/_{30}$ Volt, die beobachteten Verstöße erfordern bis etwa $^1/_5$ Volt; das sind also durchaus mögliche Vielfache der mittleren Energie. Eine zahlenmäßige Beziehung läßt sich aber vorläufig genau so wenig wie bei Lösungen[1]) aufstellen und ist auch bei dem verwickelten Zusammenwirken zahlreicher Molekülfelder in der Nähewirkung wohl nicht zu erwarten.

Diskussion.

Herr Pringsheim: 1. Ist in Anbetracht der Untersuchungen von Nichols und Merritt eine Emissionsbande eines Phosphors unbedingt als einheitlich anzusehen? Andernfalls müßte doch wohl bei Variation der erregenden Wellenlänge die Energieverteilung im Emissionsspektrum sich ändern.

2. Ist es möglich, an Lenardschen Phosphoren einen Einfluß der Temperatur auf die Abweichung vom Stokesschen Gesetz festzustellen?

Herr Gudden: Antwort auf Pringsheim: Zu 1. Auch Nichols und Merritt finden die von mir im besonderen untersuchte *CaSBia*-Bande einheitlich; ihre Messungen sind im Einklang mit den früheren von Borissow, wonach die Intensitätsverteilung in einer Bande durch eine Wahrscheinlichkeitskurve wiedergegeben wird. (Anm.: Bei *SrSBia* finden Nichols und Merritt Strukturandeutungen, doch eignet sich diese Bande wegen des Fehlens geeigneter erregender Spektrallinien wenig zur Entscheidung.)

Zu 2. Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen sind zwecklos, da bei höheren Temperaturen die Emissionsbande nicht mehr merk-

1) Eine gelegentlich als quantitative Beziehung aufgefaßte Berechnung von Kowalski (J. de Kowalski, Krak. Anz. 1910, 12) beruht auf einem Zufall. Kowalski berechnet aus der Verschiebung der kurzwelligen Bandengrenze bei Temperaturänderung die Boltzmannsche Konstante; diese übrigens schwer definierbare Grenze hängt aber nicht nur von der Breitenänderung der Bande, sondern sehr wesentlich auch noch von der Verlagerung des Bandenschwerpunktes ab.

lich breiter wird, ferner stärker nach längeren Wellen wandert als die Absorptionsbande, so daß das Überlappungsgebiet sich nicht vergrößert. Bei tieferen Temperaturen dagegen werden beide Banden so viel schmäler, daß die Überlappung verschwindet.

Walther Gerlach (Frankfurt a. M.), Über das Jodspektrum, mit einem Anhang über das Bandenspektrum des Quecksilbers.

Unsere experimentelle Kenntnis der Linienspektra der Atome enthält, wie aus Herrn Paschens Vortrag überzeugend hervorgeht, heute keine Tatsachen mehr, welche sich nicht mit den auf Bohrs Theorie aufgebauten Vorstellungen über Atombau und Lichtemission verstehen lassen. Auch die Bandenspektra der Moleküle versteht man heute von prinzipiell gleichen Gesichtspunkten aus, und wo noch Schwierigkeiten ihrer Analyse bestehen, liegt der Grund wohl meist in der auf zu sehr vernachlässigter experimenteller Untersuchung beruhenden Unkenntnis der Molekülkomponenten.

Die kontinuierlichen Emissionen von Gasen und Dämpfen schienen vom quantentheoretischen Standpunkt aus am schwersten verständlich zu sein, wie man am besten aus J. Starks Bedenken sieht. Aber auch hier ist wenigstens prinzipiell für einen Fall Klarheit geschaffen. Ein kontinuierliches Spektrum kann mit Bohrs Frequenzbeziehung dadurch zustande kommen, daß ein Term kontinuierlich veränderlich ist. Eine solche kontinuierliche Folge von Energiezuständen kann ein freies Elektron annehmen; und kontinuierliche Emission kommt dann so zustande, daß bei der Vereinigung eines solchen Elektrons mit einem Ion, also bei Übergang aus dem „unendlichen" auf eine „Quantenbahn" des Atoms, außer der potentiellen Energie E_{pot} auch die kinetische Energie frei wird als Strahlung der Frequenz $\nu = \frac{E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}}{h}$. Aus den Untersuchungen von Stark, Hartmann und Debye-Holtsmark kennt man diese an Linienserien sich anschließenden kontinuierlichen Spektra in Emission und Absorption.

Eine zweite Möglichkeit einer kontinuierlichen Emission von Atomgasen hat J. Franck diskutiert: Die Übertragung der vorstehenden Überlegung der Verbindung eines positiven Ions mit einem Elektron auf die Befriedigung der Elektronegativität bestimmter Atome durch Bildung eines negativen Ions vermittels Anlagerung eines Elektrons. Die hierbei freiwerdende Elektronenaffinitätsenergie E wird als Frequenz $\nu = \frac{E}{h}$ ausgestrahlt mit einem nach kurzen Wellen anschließenden kontinuierlichen Band $\nu_i = \frac{E + E_{\text{kin}\,i}}{h} = \nu_0 + \frac{\frac{1}{2} m v^2}{h}$, wo $E_{\text{kin}\,i}$ a priori alle möglichen Werte wie oben annehmen kann (s. u.).

Herr Fr. Gromann und der Verf. haben zahlreiche Versuche, dieses Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms zu finden, ausgeführt. [Ausführliche Darstellung im Erscheinen begriffen[1]); im Vortrag wurden Einzelheiten über diese Versuche mitgeteilt; hier sei auf diese Mitteilung verwiesen.] Dazu wurde das Jodspektrum im Bereich von 8000 bis 2100 Å.-E. mit großem Fuess-Glasspektrographen und dem großen Quarz-Hilger bei verschiedenster elektrischer Anregung, besonders elektrodenloser Anregung, Dampfdrucken zwischen $< 0{,}01$ bis 10 mm und Temperaturen 0^0 bis 1050^0 C untersucht. Es war erforderlich, mit äußerster spektraler Reinheit zu arbeiten, weil bekannte Banden (N_2, CO) — vielleicht infolge des elektronegativen Jod — stark entstellt wurden und so nicht mit der gewohnten Mühelosigkeit erkannt werden konnten. Deshalb wurden nur sehr reine Quarzröhren und reinstes (Merck und Kahlbaum) Jod, durch Molekularstrahl-Sublimation in die Röhre gebracht, verwendet und — wie gesagt — auch meist mit Außenelektroden gearbeitet. Die Spektra bestanden aus Linien (Bogen und Funken, teils leicht durch Variation von Dampfdruck und Entladungsbedingungen zuzuordnen), einem kontinuierlichen Band von ~ 4800 bis 2100, dem bekannten Bandenspektrum rot bis ~ 4900, 4 sehr typischen Bandengruppen, und zwei aus dem ganzen Charakter des übrigen Spektrums herausfallenden kurzen kontinuierlichen Bändern bei 4800 und 3460 Å.-E.

Letzteres, 3460 ± 5 Å.-E. für die langwellige Grenze, wird als das Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms angesprochen, da es bei hochgradiger Dissoziation ($p \sim 0{,}2$ mm, Temp. 1050^0 C) sehr hell bleibt, wenn die Jodatomlinien hervortreten und alle Banden und das Band 4800, das Steubing untersucht hat, teils verschwunden sind, teils zu verschwinden beginnen. Die hieraus folgende Elektronenaffinität von 81,8 Cal. pro Mol ist in schönster Übereinstimmung mit Borns gittertheoretischem Werte.

Die Ausdehnung dieses Elektronenaffinitätsspektrums nach kurzen Wellen ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln, da schon bei $\sim \lambda\, 3360$ eine Bande einsetzt. Doch dürfte merkliche Intensität nur in einem Bereich von nicht mehr als etwa 150 Å.-E. emittiert werden, was einer Energie von nur 0,1—0,2 Volt entspricht. Man

1) Zeitschr. f. Physik, 18, 239, 1923.

muß hieraus schließen, daß Elektronen mit höherer Energie sich nicht in das Elektronensystem des Atoms einordnen oder daß eine größere Elektronenenergie vom Atom zu anderen, z. B. Linienanregung, Zwecken verbraucht wird[1]). Bemerkenswert ist, daß der Schwärzungsverlauf in dem 3460-Band auch von der Temperatur und Dampfdichte nur auffallend wenig beeinflußt wird, wobei zu bemerken ist, daß bei unseren Versuchen die Mehrzahl der Elektronen beträchtliche Geschwindigkeiten hatten. Versuche zur Aufklärung dieser Frage, für die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektroneneinordnung wie für die Francksche Theorie gleich wichtig, sind bis jetzt leider alle mißglückt, werden aber fortgesetzt.

Es war nun erforderlich, die anderen Gebilde im Jodspektrum zu untersuchen, um die Annahme, daß λ 3460 zu keinem dieser gehörte, zu begründen. Zunächst 4800. Dieses ebenfalls kurze kontinuierliche Band hat Steubing näher untersucht. Wir fanden, daß seine langwellige Grenze nicht so scharf sein könne, wie Steubing meinte und vermuteten in ihm einen Teil des Bandenspektrums. Es hat sich nun letztere Annahme (— die in der Note in Zeitschr. f. Phys. noch steht —) als irrig erwiesen. Über die langwellige Grenze ist eine sichere Aussage nicht zu machen, nachdem gefunden wurde, daß das rot-gelb-grüne Emissionsbandenspektrum sich bei unseren Anregungsbedingungen in nicht mehr auflösbarer Weise noch weit über die in der Literatur angegebene Grenze $\sim$ 4900 nach kurzen Wellen, also in das Gebiet 4800 hinein, erstreckt.

Mit Sicherheit ist so nur zu sagen, daß 4800 nicht dem Jodatom zugehört, da es im Gegensatz zu 3460 im überhitzten Dampf verschwindet. Über den Ursprung dieser Emission sei folgende Annahme vorgeschlagen: das 4800-Band verhält sich durchaus ähnlich dem kontinuierlichen Spektrum, das sich von da an bis zu kürzesten Wellen erstreckt. Es scheint also nicht nur der Lage nach, sondern auch physikalisch die langwellige Grenze desselben zu sein. Deshalb soll der Anstieg und das Maximum bei 4800 der Elektronenaffinität des elektronegativen Jodmoleküls zugeschrieben werden und das folgende kontinuierliche Spektrum den sich überlagernden Elektronenaffinitätsspektren der angeregten Jodmoleküle. Der kontinuierliche Charakter der hierdurch bedingten Emission ist bei der großen Zahl der möglichen angeregten Moleküle plausibel, ebenso ist ihre Ausdehnung bis ins weite Ultraviolett energetisch durchaus gefordert.

Es ist dies nicht die einzig mögliche Erklärung des kontinuierlichen Spektrums, vielmehr ist es nach Auffindung der eigenartigen ultravioletten Jodfluoreszenz durch Mc Lenan und O. Oldenberg auch als eine kontinuierliche Übereinanderlagerung von Rekombinationsspektren auffaßbar, welche bei der Vereinigung von $J^{+} + J^{-}$ oder von angeregten Atomen zu Molekülen J_2 entstehen, während nach Aussage des Spektrums die negative Dissoziationsenergie der neutralen Atome offensichtlich nicht als Frequenz $\frac{D}{h}$ emittiert wird[1]).

Die erwähnten Bandengruppen sollen an anderer Stelle[2]) ausführlich diskutiert werden. Charakteristisch für sie ist, daß die Intensitätsverteilung auf die einzelnen durch ein Schwingungsquant verschiedenen Rotationsgruppen (die nicht aufgelöst wurden) von allen Variationen der Entladungsbedingungen und der Temperatur ziemlich weitgehend unabhängig ist. Es sei nur darauf hingewiesen, daß drei sich auf die Schwingungsfrequenz der bekannten Resonanzspektren aufbauen, nämlich ein Kernschwingungsquantum $h \cdot \Delta\nu$ mit $\Delta\nu =$ etwa 215 cm^{-1} haben, die vierte, kurzwelligste aber nur etwa das halbe $\Delta\nu$ zeigt. Hier genügt die Feststellung, daß weder das Band 3460 noch 4800 sich irgendwie in die recht klare Gesetzmäßigkeit dieser Banden einordnen lassen; daß 4800 sich bezüglich seiner Intensität aber ähnlich diesen Banden verhält, während 3460 mit Zurücktreten der Banden an Intensität zunimmt.

Schließlich mögen noch einige Worte über eine ganz ähnliche Emission des (gleichfalls elektrodenlos durch Schwingungen) elektrisch angeregten Quecksilberdampfes gesagt werden, deren Auftreten und Aussehen durchaus den eben besprochenen Jodemissionen entspricht, nämlich Banden- und kontinuierliche Emission. Die bisher allgemein dem *Hg*-Spektrum zugeordneten, von Liese genau durchgemessenen Banden gehören sicher nicht einem Hg_2-Molekül an. Hulthen und Kratzer bezweifelten dieses kürzlich auch aus theoretischen Gründen. Diese Banden sind offenbar einem *Hg-Na*-Molekül zuzuschreiben. Geißlerröhren aus reinstem Quarz mit *Hg*-Füllung zeigen sie nicht, dagegen treten sie sowohl bei Zusatz von Natrium als auch

1) Das *H*-Atom sendet in Emission bei Elektronenstoß ein an die Balmerserie anschließendes kontinuierliches Spektrum aus, dessen Energie bei einer unterhalb der Ionisierungsenergie liegenden Voltgeschwindigkeit ein Maximum hat (J. Stark). Über die Ausdehnung der entsprechenden Absorptionsspektren stehen wenige, nicht übereinstimmende Angaben in der Literatur.

1) Nachtrag bei der Korr.: Wir kommen hierauf an anderer Stelle zurück.

2) Frankfurter Dissertation von Fr. Gromann.

von Glaspulver auf. Hg_2-Molekülen sind sicher eine ganze Anzahl von Bandengruppen zuzurechnen, welche ihrem Habitus nach den Jodbanden sehr ähnlich sind und die sich in ganz charakteristischer Weise um die Hauptlinien des Quecksilberspektrums gruppieren. Es sind dies also Bandenemissionen von Molekülen aus angeregten und normalen Atomen, deren Frequenz sich aus der Elektronensprungenergie plus Schwingungsquantensprüngen plus Rotationsquantensprüngen zusammensetzen. Die ersten beeinflussen das Schwingungs-$\Delta\nu$ nur sehr wenig, woraus man die schwache Bindung des Moleküls erkennt. Die Schwingungsfrequenzdifferenz entspricht gut dem $\Delta\nu$ der langwelligen Rubensschen Hg-Dampfemission. Hierauf soll später noch zurückgekommen werden.

Verf. möchte nicht verfehlen auch hier Herrn Fr. Gromann für seine unermüdliche Mitarbeit, sowie der Hoshi-Stiftung der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft für ihre freigebige Unterstützung seinen wärmsten Dank zu sagen.

Diskussion.

Herr Steubing: Zur Lagebestimmung der Grenze möchte ich auf eine photographische Fehlerquelle hinweisen, die auch bei gleichmäßiger Sensibilisierung die Lagebestimmung erschwert, nämlich die bei einseitiger Intensitätsverteilung unvermeidliche Überstrahlung. Ich habe darum die Grenze mittels okularer Beobachtung durch Eingabelung festzulegen gesucht. Was die stark verwaschenen Banden angeht, die ich auch auf neueren Aufnahmen erhalten habe und die nicht aus Linien, sondern verwaschenen Punkten von ca. 10 Å.-E. Breite bestehen, ist die Frage, ob ihre Lagebestimmung genau genug möglich war.

Herr Gerlach: Durch Komparatormessung und Photometrierung wurden die Schwerpunkte hinreichend genau bestimmt.

Herr Konen fragt an, ob der Redner Anzeichen eines Anodenlichtes nach Art des aktiven Stickstoffs bemerkt hat.

Herr Gerlach verneint dies.

Herr Mecke: Der Nachweis, daß das ultraviolette Bandenspektrum dem nichtdissoziierten Jodmolekül zuzuschreiben ist, müßte erst noch durch genauere Ausmessung des Spektrums bei größerer als bis jetzt verwandter Dispersion erbracht werden. Die bisher vorliegenden Messungen reichen zur Lösung dieser Frage nicht aus. Das grün-rote Bandenspektrum gehört sicher dem nichtionisierten Molekül an und tritt in Absorption, Emission und Fluoreszenz auf. Sein Serienaufbau ist jetzt sichergestellt und dadurch ein Vergleich beider Spektra möglich.

Herr Gerlach: Die Dispersion genügt vollkommen zur Bestimmung des Schwingungs-$\triangle\nu$. Nur hierauf kommt es uns an.

Herr Born: Vom theoretischen Standpunkte darf man erwarten, daß es 2 Spektren der Elektronenaffinität geben sollte. Das Halogenatom hat eine Außenschale von 7 Elektronen; diese können etwa in 3 Kreisbahnen und 4 Ellipsenbahnen angeordnet sein, oder umgekehrt. Es wird also 2 Atomsorten mit geringer Energiedifferenz geben, analog wie es 2 Formen des Edelgasions gibt, die sich im L-Dublett manifestieren. Beide Atomsorten werden bestrebt sein, ein Elektron einzufangen; dem entsprechend können bei elektrischer Anregung 2 kontinuierliche Spektren der Elektronenaffinität auftreten. Man müßte experimentell nach dieser Erscheinung suchen.

Herr Gerlach: Wenn Sie 4800 einem anderen Atom zuordnen wollen, so sagt der Versuch, daß die negative Ionisierung dieses Atoms bei hoher Temperatur unwahrscheinlicher ist als die des 3460-Atoms.

Georg Joos (München), Ein Versuch zum Nachweis einer etwaigen einseitigen Intensitätsverteilung beim Emissionsprozeß.

1. Einleitung.

Die Quantentheorie steht bekanntlich in scharfem Gegensatz zur „klassischen" Maxwell-Lorentzschen Elektrodynamik in bezug auf die Emission und Absorption der Strahlung, ja in ihrer extremen Form auch in bezug auf die Ausbreitung. Der Versuch, über den unten berichtet werden soll, betrifft den Emissionsvorgang, bei dem sich folgende 2 Vorstellungen gegenüberstehen: Die klassische Theorie nimmt als Quelle der Strahlung eine im Atom befindliche, harmonische Schwingungen ausführende Ladung an. Die Hertzsche Lösung der Maxwellschen Gleichungen gibt dann für jede Richtung die dahin ausgestrahlte Energie an. Charakteristisch ist dabei, daß die in 2 entgegengesetzten Richtungen gestrahlten Energiemengen gleich groß sind, so daß das Atom keinen Rückstoß erleidet. Eine konsequente Quantentheorie muß dagegen, worauf zuerst Einstein in seiner bekannten Herleitung des Strahlungsgesetzes hingewiesen hat, in dem elementaren Emissionsprozeß einen streng gerichteten Vorgang sehen, der mit einem Rückstoß für das Atom verbunden ist. Es ist nun bisher trotz aller Bemühungen nicht gelungen, einen Versuch ausfindig zu machen, der eine Entscheidung zwischen beiden Vorstellungen lieferte. Die Stützen der quantentheoretischen Vorstellung liegen in ent-

fernten Folgerungen, wie den Einsteinschen Überlegungen über das thermodynamische Gleichgewicht in einem mit Strahlung und Atomen erfüllten Hohlraum. Im folgenden soll nun ein Versuch mitgeteilt werden, der zu dem Zweck unternommen wurde, auf möglichst direktem Weg eine etwa vorhandene Einseitigkeit nachzuweisen. Wenn auch zurzeit noch an der technischen Verbesserung gearbeitet wird, so mögen doch jetzt schon einige Mitteilungen gestattet sein, vor allem aus dem Grund, weil die Frage, was der Versuch beweist, Sache einer eingehenden Diskussion ist.

2. Gedankengang des Versuchs.

Die bündigste Entscheidung würde naturgemäß die Untersuchung der Intensitätsverteilung bei einem einzigen Elementarprozeß liefern. Wegen der ungenügenden Empfindlichkeit aller Beobachtungsmittel ist dies aber unmöglich. Aber auch bei einem Vorgang, der aus wenigen Elementarprozessen besteht, müssen im Fall der Quantentheorie gewisse Schwankungserscheinungen beobachtbar sein. Als ein solcher „Quasielementarprozeß" bietet sich das Aufblitzen eines Phosphors beim Auftreffen eines α-Teilchens. Unter Zugrundelegung des von E. Rüchardt[1]) angegebenen Wirkungsgrads werden bei Sidotblende größenordnungsmäßig 10000 Quanten grünen Lichts ausgestrahlt. Legen wir nun um den getroffenen Punkt die Einheitskugel, so verteilen sich im Fall der Quanten die Durchstoßpunkte der „Nadelstrahlen" nach Zufall. Schneiden wir jetzt einen so kleinen Raumwinkel heraus, daß die in ihm enthaltene Lichtenergie eben noch beobachtbar ist, so ist es sehr wohl möglich, daß die in entgegengesetzter Richtung geworfene Energie nicht mehr wahrnehmbar ist, während die klassische Theorie stets gleiche Intensität in beiden Richtungen verlangt. Als Beobachtungsmittel kommt leider nur das Auge in Betracht, da die Photozelle allein zu unempfindlich ist und die Anwendung von Verstärkerröhren neue Schwankungen hereinbringen würde, welche die gesuchten verdecken könnten. Von entscheidendem Vorteil ist ferner die Möglichkeit binokularen Sehens und die Tatsache, daß zum Zustandekommen einer Lichtempfindung ein Lichteindruck in einem Auge genügt. Die Empfindlichkeitsgrenze des Auges beträgt nach J. v. Kries[2]) 32—64 Quanten grünen Lichts.

3. Versuchsanordnung (Fig. 1).

Unter dem Mikroskop befand sich auf einem Deckgläschen Sidotblende in Form feinster

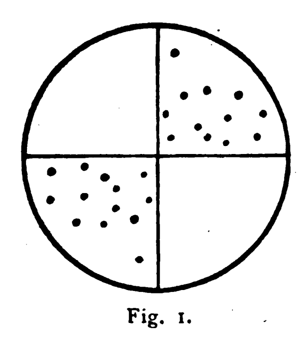


Fig. 1.

Stäubchen. Darunter war ein Hohlspiegel angebracht, der durch Versilbern einer Konkavlinse hergestellt war und dessen Apertur größer war als diejenige des Mikroskopobjektivs, so daß dieses das Strahlenbüschel begrenzte. Der Spiegel war so eingestellt, daß das Bild der Stäubchen unmittelbar neben diesen lag und der Anblick im Mikroskop derjenige von Fig. 2 wurde:

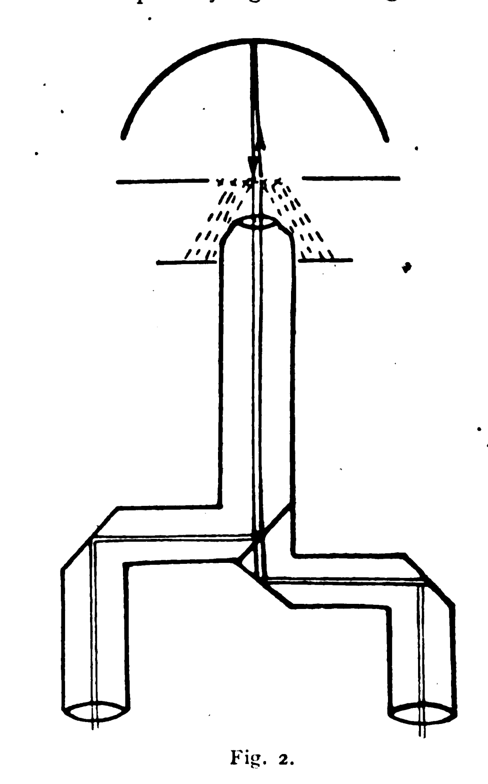


Fig. 2.

Polarsymmetrisch in bezug auf den Mittelpunkt des Gesichtsfelds sieht man von jedem Stäubchen sein Bild (die begrenzenden Geraden sind die Ränder des Deckgläschens). Bild und Gegenstand erschienen vollkommen identisch und waren nur durch Bewegen des Spiegels zu unterscheiden. Das die α-Strahlen aussendende Präparat befand sich auf einem um das Objektiv gelegten Blechring in Gestalt eines Niederschlags aus Thoriumemanation. Als Okular diente eine von Zeiß

1) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 45, 1063, 1914.

2) J. v. Kries, Zeitschr. f. Sinnesphysiologie 41, 373, 1907.

unter dem Namen „Bitumi" in den Handel gebrachte Einrichtung für binokulares Sehen, bei der mittels eines halbversilberten Spiegels der Strahlengang in 2 Teile für die beiden Augen gespalten wird. Die beiden Gesichtsfelder waren genau gleich hell. Durch Einsetzen von Blenden wurde das Gesichtsfeld auf einen kleinen Kreis um den Mittelpunkt reduziert, um solche Blitze auszuschließen, bei denen Bild und Gegenstand zu weit auseinanderlagen. Die Optik wurde dann so lichtschwach gewählt, daß die Szintillationen eben noch zu sehen waren.

Was ist nun nach der klassischen Theorie und den verschiedenen Modifikationen der Quantentheorie bei dieser Anordnung zu erwarten? Wir müssen 4 Fälle unterscheiden:

a) Klassische Theorie. Die in beiden Richtungen gestrahlten Energien sind gleich. Weist die Netzhaut keine lokalen Empfindlichkeitsschwankungen auf, so muß man stets 2 Blitze sehen.

b) Die Emission und Ausbreitung des Lichts erfolge wieder nach der klassischen Theorie, die Absorption im Auge aber quantenhaft, so daß die Zahl der den Lichteindruck hervorrufenden Elementarprozesse auch bei gleicher auffallender Intensität Schwankungen unterworfen ist. In diesem Fall werden auch bei gleicher Helligkeit von Bild und Gegenstand einseitige Blitze beobachtet. Dasselbe ist bei lokalen Empfindlichkeitsschwankungen im Auge der Fall. Es muß sich aber in diesem Fall ein charakteristischer Unterschied zwischen monokularer und binokularer Beobachtung ergeben, da die Gesichtseindrücke in beiden Augen für Bild und Gegenstand vollkommen unabhängige Ereignisse sind, und zur Wahrnehmung eines Blitzes ein Eindruck in e i n e m Auge genügt. Nennen wir die Wahrscheinlichkeit für die Sichtbarkeit s, für die Unsichtbarkeit also $1 - s$, so ergibt eine kleine Wahrscheinlichkeitsrechnung für das Verhältnis der Zahl der einseitigen Blitze zu der der Doppelblitze bei monokularer Beobachtung:

$$q_{\text{mon}} = \frac{2s(1-s)}{s^2}, \tag{1}$$

bei binokularer Beobachtung:

$$q_{\text{bin}} = \frac{2(1-s)^2}{s(2-s)}. \tag{2}$$

c) Es habe bei der Emission eine einseitige Intensitätsverteilung stattgefunden, im übrigen erfolge aber die Ausbreitung nach der Wellenlehre. Sehen wir zunächst von Schwankungen im Auge ab, so sind die Eindrücke in beiden Augen identisch und es darf sich kein Unterschied zwischen monokularer und binokularer Beobachtung ergeben. Durch Schwankungen im Auge wird diese enge Koppelung der beiden Eindrücke zwar etwas gelockert, aber keineswegs vollkommen aufgehoben.

d) Extreme Quantentheorie. Das Licht pflanze sich in Form von Energiezentren — Quanten — fort. In diesem Fall kommt wie oben eine einseitige Intensitätsverteilung zustande, die Teilung am Spiegel ist aber so zu verstehen, daß für ein Quant die Wahrscheinlichkeit ins linke oder rechte Okular zu gelangen, gleich groß ist, so daß am Spiegel neue Schwankungen auftreten. Dadurch wird die Koppelung der beiden Augen noch weiter gelockert, aber nicht völlig aufgehoben, d. h. überwiegt infolge einseitiger Verteilung bei der Emission die Helligkeit des Bildstrahlenbüschels, so wird im allgemeinen die Verteilung am Spiegel so stattfinden, daß in beiden Okularen wieder das Bild heller ist. Trägt man in einem Koordinatensystem (Fig. 3) als

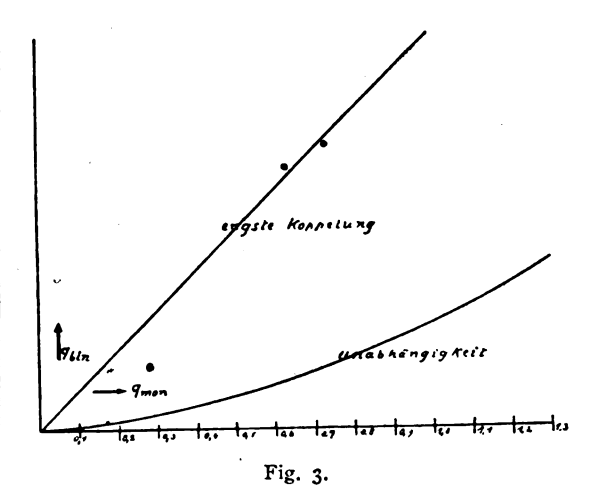


Fig. 3.

Abszisse das bei monokularer Beobachtung gefundene Verhältnis der Zahl einseitiger Blitze zu der der Doppelblitze, als Ordinate das unter sonst gleichen Bedingungen bei binokularer Beobachtung gefundene Verhältnis auf, so ergeben die beiden Extremfälle der Identität und der völligen Unabhängigkeit eine unter 45° geneigte Gerade und eine Kurve, die durch die Gleichungen (1) und (2) gegeben ist. Wie man sieht, müssen die Beobachtungspunkte in den Fällen c) und d) zwischen beide Grenzkurven fallen.

4. Durchführung der Versuche.

Zunächst wurde durch längeren Aufenthalt im Dunkeln die Empfindlichkeit des Auges aufs höchste gesteigert. Bei den Zählungen selbst wurde die Sidotblende mit einer regulierbaren roten Lampe ganz schwach beleuchtet. Um jede Ablenkung zu vermeiden, wurden die Beobachtungen nicht durch Tasten registriert, son-

dern einem Hilfsbeobachter zugerufen. Dieser eintönigen Aufschreibearbeit unterzogen sich in aufopferndster Weise die Herren Dr. v. Angerer, Dr. Kulenkampff und stud. phys. Müller. Die Beobachtungsreihen wurden binokular und monokular, sowohl mit dem rechten als mit dem linken Auge durchgeführt. Jede Reihe wurde mit Pausen auf 50 bis 100 Blitze gebracht, worauf die Ermüdung der Augen zur Einstellung zwang.

5. Ergebnisse.

Die anfangs unter Variation der Aperturblende nur monokular durchgeführten Zählungen ergaben einen erheblichen Anteil einseitiger Blitze, der mit Vergrößerung der Aperturblende rasch abnahm. Da wir aber mit der Möglichkeit von Schwankungen im Auge rechnen müssen, beweisen diese Vorversuche nur, daß es sich nicht um eine grobe Schattenwirkung handeln kann, da in diesem Fall die starke Abnahme mit zunehmender Lichtstärke kaum zu verstehen wäre. Auch zeigte sich kein wesentlicher Überschuß einseitiger Blitze im Objektraum. Für das Problem selbst kommen aber nur die Vergleiche zwischen monokularer und binokularer Beobachtung in Betracht. Die zusammengehörenden Beobachtungen sind in das Koppelungsdiagramm eingetragen. Wie man sieht, liegen die Punkte weit ab von der Unabhängigkeitskurve, sprechen also für die Realität einer einseitigen Verteilung. Ein keineswegs triviales Nebenergebnis ist ferner die Tatsache, daß die Abbildung einer derart schwachen, nur die Energie weniger Quanten enthaltenden Erscheinung ganz nach den Gesetzen der geometrischen Optik erfolgt.

6. Fehlerquellen.

Die Verwendung von Sidotblende-Stäubchen ist nicht unbedenklich. Es besteht immerhin die Möglichkeit, daß durch Reflexion im Innern der Substanz eine einseitige Intensitätsverteilung vorgetäuscht würde. Deshalb sind die bisher erzielten Ergebnisse nur unter Vorbehalt mitgeteilt. Ein viel geeigneteres Material würde ein Diamantdünnschliff darstellen. Ein derartiges, heute fast unersetzliches Objekt wurde mir auch in entgegenkommendster Weise von Herrn Prof. Dr. Regener zur Verfügung gestellt. Leider gelang es mir bisher nicht, eine dem Versuch entsprechende Optik zu finden, welche genügend lichtstark war, um die viel schwächeren Szintillationen des Diamanten zu beobachten. Es wird aber in dieser Richtung weiter gearbeitet.

7. Zusammenfassung.

A. Es wurde ein, allerdings mühsamer, Weg gezeigt, der eine einseitige Intensitätsverteilung beim elementaren Emissionsprozeß nachweisen läßt.

B. Die vorläufigen Resultate sprechen für das Vorhandensein einer solchen Einseitigkeit.

C. Auch eine nur aus wenigen Quanten bestehende Lichterscheinung bildet sich nach den Gesetzen der geometrischen Optik ab.

Außer den oben genannten Herren gebührt mein Dank Herrn Prof. Zenneck für Überlassung von Apparaten, Herrn Dr. v. Angerer für zahlreiche Ratschläge aus dem Schatz seiner reichen Erfahrungen physikalischer Technik und insbesondere der Firma Nikolaus Buchner in München, welche mir aus ihrem großen Lager jedes gewünschte Objektiv und Okular zur Verfügung stellte.

Diskussion.

Herr W. Wien: Der Herr Vortragende hat bemerkt, daß die Anwendung der Photozelle und der Verstärkerröhre neue störende Schwankungen mit sich bringt. Mir scheint es aber der Untersuchung wert zu sein, ob die Photozelle durch die Verstärkerröhre so empfindlich gemacht werden kann, daß die einzelnen Energieelemente beobachtbar werden. Dann würden die in entgegengesetzter Richtung gehenden Lichtstrahlen mit Hilfe der Photozelle nach der Wellentheorie immer gleichzeitig beobachtet werden müssen, wobei die Schwankungen der Lichtzelle möglicherweise unabhängig festgestellt werden können.

Herr Einstein: Die Stichhaltigkeit der statistischen Kriterien kann ich nicht so schnell beurteilen. Aber sicher kann ich vom theoretischen Standpunkt sagen, daß bei partieller Reflexion zufällige Verteilung ganzer Quanten über die beiden Wege erfolgen muß.

Herr Hopmann: Ist die beobachtete Einseitigkeit abhängig von der relativen Lage der 2 Beobachtungsfelder (primäres rechts, sekundäres links oder umgekehrt)?

Herr Joos: Zu der Bemerkung von Herrn Wien: Der Verwendung von Verstärkerröhren stehe ich nach allen bisherigen Erfahrungen skeptisch gegenüber, da bereits oberhalb der durch den Schroteffekt gegebenen Größe durch grob unregelmäßige Elektronenemission („Brodeln der Röhre") Schwankungen auftreten.

Zu der Frage von Herrn Hopmann: Ein Unterschied beim Vertauschen der Felder ergab sich nicht.

Zu einer Frage von Herrn Noddack: Da ich beim Beobachten mich bemühte, den Gesichtsfeldmittelpunkt zu fixieren, glaube ich, mit den Zäpfchen gesehen zu haben[1]).

1) Nachtrag bei der Drucklegung. Nach sorgfältiger Nachprüfung kann diese Bemerkung nicht aufrecht er-



Herr Hopmann: Bei astronomischen Beobachtungen schwächster Sterne arbeitet man fast stets mit Stäbchensehen, nicht mit zentralem.

Herr Born: Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß die Existenz der Nadelstrahlung jetzt durch neue Versuche eines Amerikaners Roß über den Comptoneffekt so gut wie sicher gestellt scheint.

Herr Einstein: Comptons Versuch beweist noch mehr, als vorher schon theoretisch abgeleitet war, indem er zeigt, daß bei dem Elementarprozeß der Zerstreuung eines Quants nur ein einziges materielles Elementargebilde beteiligt ist.

Herr Emersleben: Bei der von Herrn Prof. Wien angeregten Anwendung der Verstärkerröhre dürfte eine Interferenzschaltung, die die Differenz der in den beiden einander entgegengesetzten Richtungen wirksamen Energien mißt, von Vorteil sein.

halten werden. Die hohe Empfindlichkeit, die ich tatsächlich erreichte, kommt für Zäpfchensehen nicht in Betracht. Tatsächlich fehlen ja auch im zentralen Teil des Auges die Stäbchen nicht ganz.

Osc. Knoblauch (München), Über die Erwärmung der Luft beim Thomson-Joule-Effekt bei tiefen Temperaturen nach Beobachtungen von H. Hausen.

Unter Thomson-Joule-Effekt soll kurz die Temperaturänderung verstanden werden, welche ein komprimiertes Gas beim Strömen durch eine Drosselstelle unter gleichzeitiger Drucksenkung erfährt. Diese Temperaturänderung ist im allgemeinen eine Abkühlung, welche in bekannter Weise bei der technischen Luftverflüssigung nach dem Lindeschen Prinzip zur Anwendung kommt. Eine Ausnahme bildete bisher nur der Wasserstoff, bei dem bei gewöhnlichen Versuchstemperaturen eine Erwärmung beobachtet wurde.

Thermodynamisch läßt sich nun voraussagen, daß es für jedes Gas ein bestimmtes abgegrenztes Gebiet der Temperaturen und Drucke gibt, innerhalb dessen die Drucksenkung von einer Abkühlung begleitet ist, während außerhalb dieses Gebietes Erwärmung eintritt. Bei graphischer Darstellung in einem Koordinatensystem, dessen Abszissen die Drucke und dessen Ordinaten die Temperaturen bilden, wird dieses Gebiet von einer parabelähnlichen Kurve mit horizontal verlaufender Achse begrenzt; der Scheitelpunkt liegt nach der Seite der hohen Drucke. Innerhalb dieser Parabel liegen die Zustände der Abkühlung, außerhalb diejenigen der Erwärmung, während auf der Kurve selbst der Thomson-Joule-Effekt = 0 ist. Für alle Drucke, die kleiner sind als der dem Scheitelpunkt der Parabel entsprechende, gibt es also je 2 Temperaturen, für welche der Thomson-Joule-Effekt sein Vorzeichen umkehrt und die man daher als oberen und unteren „Inversionspunkt" bezeichnet. Für Wasserstoff ist es bereits gelungen, durch Beobachtung unter 0^0 auch Abkühlung festzustellen und dadurch den oberen Inversionspunkt zu bestimmen.

Es bot großes wissenschaftliches und technisches Interesse, auch für Luft die Umkehrpunkte aufzusuchen. Daher wurden die im Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule München von E. Vogel (Forschungsarb. d. Ver. deutsch. Ing. Heft 108/9) begonnenen und Fr. Noell (ebenda Heft 184) fortgesetzten Thomson-Joule-Versuche für Luft von H. Hausen auf tiefe Temperaturen ausgedehnt. Nach Ausführung einiger Vorversuche wurden die endgültigen Beobachtungen im Versuchslaboratorium der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth bei München unter Bereitstellung reicher finanzieller Mittel seitens dieser Firma angestellt.

Da bei Luft der obere Ast der Inversionskurve durch hohe Temperaturen hindurchgeht, sind die oberen Inversionspunkte aus Gründen der Festigkeit des Versuchsapparates der Beobachtung schwer zugänglich. Es wurden daher Punkte des unteren Astes bei sehr tiefen Temperaturen aufgesucht.

Der Drosselapparat bestand im wesentlichen aus einem zylindrischen Stahlmantel und dem in seiner Mitte befestigten Drosselpfropfen, der aus dichtem und mit Schellack getränktem Filz hergestellt war. Hier erlitt die Luft einen Druckabfall von 6 *at* (z. B. von 153 auf 147 *at*), der mit einem Quecksilbermanometer bestimmt wurde. Die durch die Drosselung hervorgerufene Temperaturänderung wurde durch 2 Widerstandsthermometer gemessen. Auf diese Weise war es möglich, den Wert des differentialen Thomson-Joule-Effektes $\frac{dp}{dt}$ zu messen, wenn mit p der Druck und mit t die Temperatur bezeichnet wird.

Der Drosselapparat wurde dadurch auf die gewünschte tiefe Temperatur gebracht, daß in einer ihn umgebenden Kupferspirale Luft hindurchströmte, die nach der bei der Lindeschen Luftverflüssigung angewandten Methode der Kälteerzeugung abgekühlt worden war.

Die ausführliche Mitteilung der noch nicht abgeschlossenen Versuche und deren theoretische Verarbeitung soll an anderer Stelle erfolgen. Als vorläufige Mitteilung sei nur erwähnt, daß sich die neuen Versuchswerte, die sich auf Drucke zwischen 75 und 150 *at* beziehen, bei tiefen

Temperaturen denen von Vogel und Noell bei höheren Temperaturen gut anschließen. Die Abkühlung nimmt für die einzelnen Drucke bei abnehmender Temperatur zunächst bis zu einem Maximum zu, um dann rasch abzufallen. Bei 125 und 150 *at* konnte bei ganz tiefen Temperaturen bereits eine Erwärmung festgestellt werden. Die Inversionstemperatur ergibt sich nach den bisherigen Versuchen bei 125 *at* zu etwa — 140° und bei 150 *at* zu etwa — 133° C.

H. Behnken (Charlottenburg), Die Vereinheitlichung der Röntgenstrahlendosismessung. (Auszug. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in der Zeitschrift für technische Physik.)

Die älteren Methoden der Röntgenstrahlendosierung waren unzulänglich, da sie erfunden und angewendet wurden, ehe der Begriff der Röntgenstrahlendosis klar herausgebildet war. Christen definierte die Röntgendosis auf Grund der absorbierten Energie wie folgt: „Die physikalische Dosis (rohe Dosis) ist gleich derjenigen Röntgenenergiemenge, welche in einem Körperelement absorbiert wird, dividiert durch das Volumen dieses Elementes". Auf diese Definition eine absolute Messung der Röntgendosis zu gründen, verbietet sich wegen der zu geringen Energie, welche die absorbierte Strahlung gerade bei den harten in der Therapie verwendeten Strahlen besitzt, und zu deren Messung die thermischen Strahlungsmeßmethoden nicht empfindlich genug sind. Es ist deshalb vorzuziehen, daß man auf einen zuerst von Szilard gemachten und von Friedrich weiter verfolgten Vorschlag zur Definition der Dosiseinheit zurückgreift, bei welchem die Ionisierungsfähigkeit der Strahlen zugrundegelegt ist. Friedrich definiert „als Einheit der Dosis diejenige Strahlenmenge, die in 1 cm³ Luft durch die Ionisation eine Elektrizitätsmenge von einer elektrostatischen Einheit bei Sättigungsstrom transportiert". Wie schon Holthusen zeigte, erfüllt jedoch die von Friedrich seinerzeit für die Messung gemäß obiger Definition konstruierte Normalkammer ihren Zweck nicht, da sie infolge zu kleiner Dimensionen die große Reichweite der durch die Röntgenstrahlen ausgelösten β-Strahlen nicht ausnutzt. Es wird nun eine neu konstruierte mit Druckluft zu füllende Kammer beschrieben, welche den genannten Fehler vermeidet, und daher zur Eichung von Dosismeßapparaten für den ärztlichen Gebrauch benutzt werden kann. Über die Ergebnisse einer solchen Eichung an dem Beispiel eines Siemens-Dosismessers wird berichtet. Die Reichsanstalt ist in der Lage, solche Eichungen auf Antrag auszuführen.

Diskussion.

Herr Fischer: Welche Röntgenstrahlenquelle wurde benutzt? Gasgefüllte oder gasfreie Röntgenröhren?

Herr Behnken: Gasfreie Röntgenröhren.

Herr Neubert: Spielen bei diesen Messungen nicht auch die Änderungen der Absorptionskoeffizienten mit den Wellenlängen eine Rolle und sind diese mit berücksichtigt und schon untersucht?

Herr Behnken: Da in dem hier in Frage kommenden Wellenlängenbereich sowohl die Luft als auch das Körpergewebe einen mit λ^3 proportionalen Absorptionskoeffizienten besitzen, so spielt die Änderung mit der Wellenlänge hier keine Rolle.

Herr Kulenkampff: Bei Röntgenstrahlen großer Härte, wie sie in der Therapie angewandt werden, ist die Zerstreuung von etwa gleicher Größe wie die Absorption. In der vom Vortragenden geschilderten Normalkammer werden diese gestreuten Strahlen in erheblicher Menge auf die Wandung treffen und müssen dort fälschende sekundäre Wirkungen auslösen. Sind diese bei den vorgetragenen Messungen berücksichtigt worden?

Herr Behnken: Der Einfluß der Wandwirkung infolge von gestreuter Strahlung wurde bestimmt, indem die aus Messing bestehende Kammer einmal mit Bleifolie und einmal mit graphitiertem Papier ausgefüttert wurde. Es ergab sich bei Bleiwandung eine Vergrößerung des Ionenstromes von etwa 7 Proz., bei Messing von etwa 3 Proz. gegenüber dem Papier. Hieraus läßt sich nach Ergebnissen von Berg und Ellinger erschließen, daß eine Fälschung des Resultates bei Papierauskleidung unter $^1/_2$ Proz. bleiben muß.

H. Franke (Hamburg), Über eine eigenartige Meßdifferenz bei der Prüfung von Röntgenschutzstoffen.

Seit einigen Jahren sind als Ersatz der bisher üblichen etwa 4 mm starken Bleiwände selbsttragende Schutzwände aus röntgensicheren Baustoffen (Patent: Kämpe-Lorey) in Aufnahme gekommen. Solche Wände bestehen aus Platten, deren Grundstoff Schwerspat bildet.

Während nun im Laboratorium der herstellenden Firma C. H. F. Müller je nach der wechselnden Zusammensetzung der Wände 4—6 mm Schutzwirkung für eine 6 cm dicke Wand, bezogen auf Blei, gemessen wurde, wurde

an anderen Untersuchungsstellen eine Bleiäquivalenz bis zu 11 mm und darüber hinaus festgestellt. Die Untersuchung der Platten bei C. H. F. Müller findet in der Weise statt, daß bei einer in der Tiefentherapie üblichen Strahlung von ungefähr 200 KV. Spitzenspannung eine 6 cm dicke Platte gleichzeitig mit einer Bleitreppe photographiert wird.

Eine Anfrage ergab, daß man an den anderen Untersuchungsstellen, da zunächst nur niedrige Spannungen zur Verfügung standen, die Platten bis auf 10 mm geschwächt habe und auf Grund der gefundenen Bleiäquivalenz einen Schutzwert von 11 mm für die 6 cm starke Platte errechnete.

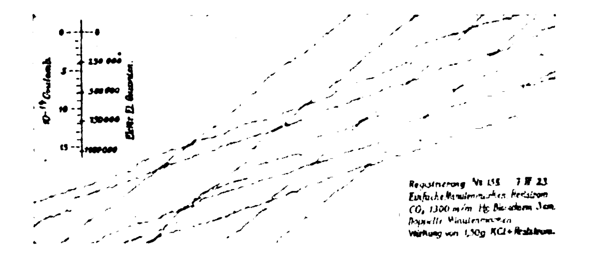
Auf Grund dieser Mitteilungen wurde unter möglichster Ausschaltung aller durch Streustrahlung bedingten Fehlerquellen eine Untersuchungsreihe für Platten von 75 bis 600 mm Dicke aufgestellt. Es ergab sich hierbei eine prozentuale Schutzwirkung von 15 Proz. *Pb* für die 75 mm starke Platte und 7 Proz. *Pb* für die 60 mm Platte. Setzt man die Bleiäquivalenz als Ordinate und die zugehörige Plattenstärke als Abszisse ein, so ergibt sich eine zunächst steil abfallende Kurve, die erst bei 600 mm Schutzwandstärke in die Horizontale übergeht.

Die Größe des für den Vergleich herangezogenen Einstrahlungsfeldes der zu prüfenden Schutzwand hat auf das Meßresultat keinen Einfluß, auch konnte merklich wirksame seitliche Streustrahlung nicht beobachtet werden. Die Erklärung der Abnahme der relativen Schutzwirkung mit zunehmender Wandstärke ist deswegen mit den bisherigen mit Streustrahlung, z. B. am Wasserphantom, gemachten Erfahrungen nicht ohne weiteres möglich. Als praktisches Resultat ergibt sich die Forderung, bei der Einführung neuer Röntgenschutzmittel die Untersuchung unter genauer Einhaltung der Verhältnisse, unter welchen das Schutzmittel in der Praxis wirksam sein soll, vorzunehmen, da sich sonst folgenschwere Irrtümer ergeben, die sowohl auf einer zunächst nicht vermutbaren Zusatzstrahlung beruhen können wie auch auf der verschiedenen selektiven Absorption der aufeinander zu beziehenden Schutzstoffe.

G. Hoffmann (Königsberg i. Pr.), Über die Radioaktivität der Alkalien[1]).

Die Spaltung, die bei genügend feiner elektrometrischer Messung in einem durch schwache radioaktive Strahlungen bedingten Ionisationsstrom dadurch eintritt, daß die einzelnen α-Ionisationen sich als plötzliche Stöße aus der gleichförmigeren β-γ-Ionisation abtrennen, habe ich verwandt zur Untersuchung von sehr schwachen Radioaktivitäten. Frühere Arbeiten[1]) haben aus der Größenverteilung der α-Stöße die Frage, ob auch andere Elemente außer den bekannten Radioelementen Aktivität besitzen, einer Lösung näher zu führen gesucht, die vorliegende Untersuchung prüft mit dieser Methode die Aktivität von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Die Trennungsmethode gibt gegen die üblichen Gesamtionisationsmessungen auch für β-γ-Strahlungen eine erhebliche Verfeinerung in der Messung schwächster Aktivitäten.

Die experimentelle Grundlage bildete ein photographisch registrierendes, hochempfindliches Vakuum-Elektrometer, verbunden mit einer möglichst nicht radioaktiven Ionisationskammer, die in einem mit $1^1/_2$ Atmosphären Kohlensäure gefülltem Metallzylinder zentral durch Drähte ausgeschnitten war. Die Wirkung der durchdringenden Strahlung auf die Ionisationskammer wurde durch einen 3 cm dicken Bleimantel auf 31 Proz. ihres Wertes reduziert[2]). Die zu untersuchenden Salze, in dünner Schicht auf eine lackierte Metallunterlage gepulvert, konnten entweder mit 250 qcm Oberfläche von der Wandung her aus 3 cm Abstand von der Kammer allein mit β-γ-Strahlung wirken (Methode I), oder mit 10 qcm Oberfläche unmittelbar an die Kammer herangebracht auch α-Strahlenemission anzeigen (Methode II). Diese Methode gestattete leicht den Nachweis von Bruchteilen eines Milligramms Rubidium. Die beigefügte Figur gibt ein Beispiel einer Registrierkurve.



Mit vier verschiedenen reinen Kaliumsalzen, die in dünnen Schichten von 1 bis 7 mg/qcm angewandt wurden, wurde nach Methode I die

---

1) Referat des Vortrages. Ausführliche Darstellung demnächst in der Zeitschrift für Physik.

1) G. Hoffmann, Elster- und Geitel-Festschrift, S. 435, 1915; Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920; Zeitschr. f. Phys. **7**, 254, 1921.

2) Dieses Resultat steht nicht in Widerspruch zu den Messungen von Cooke (Phil. Mag. **6**, 265, 1903), der durch 3 cm Blei den Reststrom nur um 30 Proz. reduzieren konnte, weil er die α-Ionisationen im Gefäß nicht in Abzug bringen konnte.

Beziehung, daß die Strahlung dem nach der chemischen Formel sich berechnenden Kaliumgehalt proportional ist, sehr genau bestätigt gefunden.

Als obere Grenze der Wirkung einer eventuell vorhandenen Na-Strahlung ergab sich $^1/_{500}$ der K-Strahlung nach Methode I (härtere Strahlung), $^1/_{50}$ nach Methode II (weiche Strahlung).

Ein Cäsiumchloridpräparat (Kahlbaum) zeigte zunächst eine dem Rubidium ähnliche Strahlung. Da aber das reine Cäsiummineral Pollux (durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Prof. Hahn mir zur Verfügung gestellt) keine solche Strahlung zeigte, ist die von dem anderen Präparat angezeigte Strahlung auf Rubidiumverunreinigung (ber. 3 Proz.) zurückzuführen. (Rubidium-Spektralreaktion war vorhanden.)

Bei der Untersuchung auf α-Aktivität ergab sich, daß die frisch gepulverten Salze meist eine noch kleinere α-Aktivität zeigten als die Kontrollplatte aus frisch geschabtem Kupfer, die Wirkung war kleiner als 0,2 α-Teilchen pro qcm und Stunde, was einem Radiumgehalt von weniger als $2 \cdot 10^{-13} \frac{\mathrm{g\,Ra}}{\mathrm{g\,Salz}}$ entsprechen würde. Eine spezifische α-Aktivität der Alkalien ist also sicher sehr gering.

Das Verhältnis der Aktivitäten der untersuchten Alkalien ist in der folgenden Tabelle auf je 1 g Element bezogen, nach den beiden Methoden gemessen, zusammengestellt. Die erste Kolonne bei jeder Methode hat als Einheit der Intensität einen Ionisationsstrom, der einer Bewegung des Elektrometers auf der Skala von 1 mm/Min. $= \frac{19\,100 \text{ Elektronen}}{\text{Minute}} =$ $5{,}0 \cdot 10^{-17}$ Ampere entsprach; $^1/_{20}$ dieser Einheit war die Grenze der Meßgenauigkeit. Bei der zweiten Kolonne ist die Kaliumwirkung gleich 1 gesetzt.

Verhältnis der Intensitäten.

	Methode I		Methode II	
Natrium	< 0,01	< 0,001	< 0,5	< 0,02
Kalium	5,25	1	28,9	1
Rubidium . . .	23,2	4,4	218	7,6
Cäsium (?) . . .	0,9	0,17	5,7	0,2
Cäsium (Pollux) .			< 0,8	< 0,03
Uran	2640	503		

Volumen des Ionisationsraumes 250 ccm. Füllung Kohlensäure 1300 mm Hg. Konstanter Reststrom, der überall in Abzug zu bringen war, = 3,0 mm/Min. = 3,8 Ionen/ccm sec. Die gemessenen Aktivitätsverhältnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von Hahn[1]) angegebenen und vermuteten Werten.

Für die Durchführung der Untersuchung standen mir Mittel der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung, der ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte.

Diskussion.

Herr Wien: Ich möchte fragen, wie groß die Ladungsempfindlichkeit des Instruments ist im Vergleich mit anderen Elektrometern, z. B. des Wulfschen Einfadenelektrometers?

Herr Hoffmann: Sehr bequem ist mit diesem Instrument die Empfindlichkeit, 1 Skalenteil = 1 Millivolt-cm = $1{,}11 \cdot 10^{-15}$ Coulomb = 7070 Elektronen, zu benutzen. Also etwa das zwanzigfache des genannten anderen Instrumentes. Es kommt aber hinzu, daß das Instrument isoliert, seine Einstellung auf einen Skalenteil genau stundenlang beibehält; ein Strom von einem Elektron in der Sekunde (10^{-19} Ampere) läßt sich also zu einem nachweisbaren Ausschlag summieren. Ohne Evakuierung haben so hohe Empfindlichkeiten keinen praktischen Nutzen.

1) Hahn u. Rothenbach, diese Ztschr. **20**, 194, 1919.

Josef Hopmann (Bonn), Die Deutung der Ergebnisse der amerikanischen Einsteinexpedition.

Vorbemerkung: Mein Vortrag auf dem 2. Deutschen Physikertag in Bonn konnte den Umständen nach nur das Wesentliche zu obigem Thema bringen. Nachstehend ist er entsprechend verschiedenen Nachfragen erweitert worden, wobei ich bestrebt war, die ganze Angelegenheit möglichst vollständig zu behandeln.

Einleitung.

Die mathematische, physikalische und logische Geschlossenheit der Einsteinschen Gravitationstheorie hat weite Kreise in ihren Bann gezogen. Doch sollte man dabei nie übersehen, daß bis heute ihre eindeutige experimentelle Bestätigung noch aussteht. Hinsichtlich der Anomalie in der Merkurperihelbewegung brauche ich nur auf H. Kienles[1]) ausgezeichnete Arbeit hinzuweisen, der an die bekannte Kritik Großmanns[2]) der Newcombschen Arbeit anknüpft. Betreff der Rotverschiebung fehlt bis heute ein Gegenstück zu ihm, und so kann nur auf die ausgedehnte Literatur zu diesem Gegen-

1) Die Naturwissenschaften 1922, S. 217, 246.
2) Astronom. Nachrichten 5115; Zeitschr. f. Phys. V, 280.

stande verwiesen werden. Am verläßlichsten erscheinen mir zurzeit die Arbeiten von Grebe und Bachem, die den Einsteineffekt im ganzen gefunden zu haben glauben. Den oft erhobenen Einwand, ihre instrumentellen Hilfsmittel seien zu klein gewesen, möchte ich im wesentlichen zurückweisen, denn die Rowlandschen großen Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts werden nur von wenigen anderen übertroffen. Anders dagegen steht es mit unseren Kenntnissen hinsichtlich des Verhaltens der von Grebe, St. John u. a. benutzten Linien unter den verschiedensten physikalischen Bedingungen. Dazu kommen noch die verwickelten Probleme der Sonnenphysik überhaupt. So kann denn diese Aufgabe erst in Jahren gelöst werden, nachdem die vielen Vorfragen geklärt sind, wie es im Einsteininstitut in Potsdam und seiner Art von Imitation in Pasadena geschehen soll. Der stellarstatistische Versuch Freundlichs u. a., aus den Radialgeschwindigkeiten der *B*-Sterne auf den Einsteineffekt zu schließen, ist in einer neueren Arbeit[1]) von ihm selbst als „unentschieden" bezeichnet. Da auch die definitive Lösung der Merkurperihelverschiebung erst in Jahren erfolgen kann — eine Neubearbeitung der Planetentheorie auf Grund der Beobachtungen der letzten 3 Jahrzehnte ist sicher erforderlich, vielleicht auch eine weitgehende Entwicklung einer relativistischen Himmelsmechanik — so erscheint die 3. Prüfungsmöglichkeit für die Einsteinsche Theorie als der beste und kürzeste Weg, nämlich die Messung der Lichtstrahlenkrümmung im Schwerefelde der Sonne. Daß auch hier bis heute eine Entscheidung nicht gefallen ist, — weder für noch gegen die allgemeine Relativitätstheorie, weder durch die englische Expedition von 1919 noch durch die amerikanische von 1922 — das nachzuweisen ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Einige der vorzutragenden Gedanken sind schon in anderer Weise von Courvoisier[2]) und Bottlinger[3]) dargelegt worden. Ich hielt es aber doch für gut, all diese Dinge, die in astronomischen Kreisen genügend, weniger dagegen unter den Physikern bekannt sind, nochmals einheitlich zusammenzufassen und zu erweitern.

§ 1. Zunächst sei ein Bericht über die Sonnenfinsternisexpedition der Lick-Sternwarte gegeben, zumal das Original[4]) desselben nicht jedermann leicht zugänglich sein wird. Nach sorgfältigen Vorbereitungen — Wahl des Instrumententypus, Erprobung der Belichtungszeit usw. — fuhr Trümpler etwa $^1/_2$ Jahr vor der Finsternis nach Tahiti, das mit dem als Beobachtungsort der Finsternis gewählten Wallal in Nordwestaustralien in gleicher geographischer Breite liegt, so daß die Vergleichsaufnahmen des Sternfeldes im gleichen Stundenwinkel und gleicher Zenitdistanz erfolgen konnten, die die Sonne während der Totalität hatte. Das Instrument war ein photographischer Zwillingsrefraktor, der 2 Dublettobjektive von je 13 cm Öffnung und 5 m Brennweite hatte. Das Plattenformat war 42×42 cm bei 5 mm Dicke. Es war so möglich, ein beträchliches Gesichtsfeld mit großer Genauigkeit aufzunehmen. Besonders ist die Wahl der Brennweite richtig, denn der maximal beobachtbare Einsteineffekt beträgt $1'' = ^1/_{40}$ mm auf der Platte, so daß die von anderen Expeditionen gewählte Fokallänge von 2 m und dergl. viel zu klein ist, um genügend sichere Resultate zu gewinnen. Eine ausreichende Zahl Vergleichsplatten wurde in Tahiti gewonnen, darunter auch solche durch das Glas hindurch (s. u.). Für Kontrollzwecke wurde ferner ein Sternfeld in ca. 90° Abstand vom Finsternisfeld aufgenommen (s. § 7). Während der Finsternis gelangen dann Campbell und Trümpler mit jedem Instrument 2 Aufnahmen von je 2 Minuten Exposition. Ferner wurde das Prüffeld in den Nächten vor und nach der Finsternis auf denselben Platten ebenfalls aufgenommen. Zur Bearbeitung bzw. Ausmessung standen dann 4 Paar Platten zur Verfügung, mit je einer Finsternisaufnahme und einer (in Tahiti gemachten) des Sternfeldes. Jede Platte wurde nun mit einer bestimmten der Aufnahmen „durchs Glas" Schicht an Schicht zusammen in den Plattenmesser getan; nun wurden mikrometrisch in 2 rechtwinkligen Koordinaten die kleinen Differenzen zwischen den Sternbildchen der Finsternis- bzw. Vergleichsplatte und denen der Aufnahme „durchs Glas" gemessen. Diese Differenzen werden über das Feld weg sich von Stern zu Stern ändern und wie folgt zusammensetzen:

a) Unterschied im Nullpunkt beider Platten;
b) Orientierungsdifferenz, beides hängt ab von der Art des Einlegens der Platten in den Meßapparat;
c) Maßstabsdifferenz der Platten, im folgenden mit M.-D. abgekürzt bezeichnet;
d) normale Refraktionsunterschiede;
e) sekundäre Änderungen der Optik zwischen beiden Aufnahmen;
f) zufällige, nicht systematische Störungen (Meßunsicherheiten);

1) A. N. 5229 u. Naturwiss. 1923, S. 863.
2) A. N. 5056.
3) Die astronomischen Prüfungsmöglichkeiten der Relativitätstheorie, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, 17, 146, 1920.
4) Lick Observatory Bulletin 346: Observations of the deflection of light in passing through the sun's gravitational field.



g) Positionsänderungen der Sterne in der Nähe der Sonne (Einsteineffekt oder andere Ursachen).

Der Ort der Sonne während der Finsternis war überall in der Plattenmitte. Es läßt sich dann d) in dem Astronomen geläufiger Weise völlig sicher rechnerisch berücksichtigen; e) ergab sich bei den Lickaufnahmen als verschwindend (§ 7); a) und b) haben die Lickbeobachter durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate fortgeschafft, was gut, aber nicht unbedingt nötig war, ein Näherungsverfahren hätte vollauf genügt, wie hier nicht weiter erörtert sei; f) muß durch Mittelbildungen der Messungen auf mehreren Platten und an mehreren Sternen herabgedrückt werden. Nach Anbringen von a, b und d lassen sich dann die Unterschiede in den Abständen von

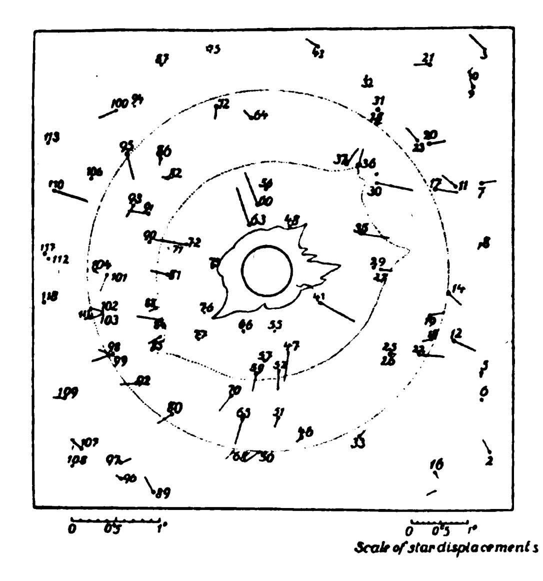


Fig. 1. Sternfeld der totalen Sonnenfinsternis vom 21. September 1922. Die gemessenen relativen Verschiebungen sind der Sicherheit der Messung entsprechend stark oder punktiert gezeichnet, zu unsicher gemessene Sterne sind ohne Pfeil einfach eingetragen. Dargestellt sind ferner: die Sonne, ihre innere und äußere Corona, sowie der Kreis von 2° Radius um die Sonne.

der Plattenmitte zwischen Finsternis- und Vergleichsaufnahme angeben, und zwar, da der Maßstab der Platten in guter Näherung bekannt ist, in Bogensekunden. Diese hängen dann nur noch von c und g ab. Nimmt man mit Campbell und Trümpler an, daß g für die Sterne außerhalb 2° Umkreis um die Sonne o sei, ermittelt so aus den Außensternen die M.-D., so erhält man für die Innensterne die Werte g. Vgl. die aus der Lickpublikation reproduzierte Fig. 1 und ihre Unterschrift. Bei ihr ist noch zu beachten:

1. Definitionsgemäß müssen die Pfeile für die Sterne außerhalb des 2°-Kreises im Durchschnitt nach allen Richtungen gleich oft und gleich stark zeigen.

2. Wäre die M.-D. anders definiert worden, z. B. durch die Sterne zwischen Außenkorona und dem 2°-Kreis, so würden die Pfeile außerhalb dieses nach innen zeigen, die zwischen 2°-Kreis und Außenkorona regellos gerichtet sein, und nur die inneren Sterne auswärts weisende Pfeile haben.

§ 2. Übersichtlicher stellen sich die gemessenen relativen Verschiebungen in der Fig. 2 dar, die mit einigen Zusätzen von mir ebenfalls dem Lick Obs. Bull. entnommen ist. Zunächst kennzeichnet die Breite der Streufigur die Unsicherheit und Schwierigkeit der Messungen. In später zu beschreibender Weise wurden die Einzelwerte zu Gruppenmitteln (s. Fig. 2) zu-

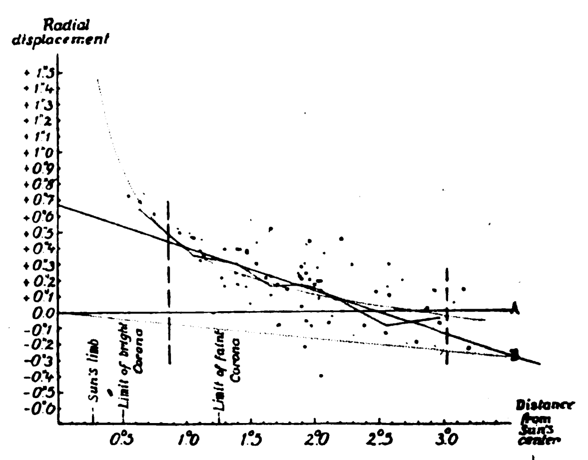


Fig. 2. Beobachtete radiale Verschiebungen als Funktion des Winkelabstandes von der Sonnenmitte. Die Größe der Punkte kennzeichnet ihre Sicherheit. Sehr unsichere Sterne sind fortgelassen. Die gebrochene Linie verbindet die Gruppenmittel (s. Text). Die Kurve entspricht dem theoretischen Verlauf des Einsteineffektes, und zwar absolut, wenn er von der Linie 0,"0 — *B* aus gemessen wird, während 0,"0 — *A* die Basislinie für die Ausgleichung der Lickbeobachtungen ist. Die Gerade 0,"7 — *B* entspricht der vom Ref. vorgeschlagenen Ausgleichung, die 2 gestrichelten vertikalen Geraden geben die Grenzen des gesicherten Meßbereiches.

sammengefaßt, von denen allerdings das erste, der Sonne am nächsten liegende besonders unsicher ist, womit sich die eingetragenen Grenzen der gesicherten Werte ergeben. Eine Betrachtung der Figur zeigt ohne weiteres:

1. Ohne Kenntnis des Einsteineffektes würde man sicher die beobachteten Werte linear ausgleichen.

2. Innerhalb der Beobachtungsgrenzen unterscheidet sich die der Relativitätstheorie entsprechende Kurve kaum von einer durch die Streufigur passend hindurchgelegten Geraden.



Tabelle I.

**	p	d	r	E	v_E	C	v_C
8	1/2	0,64°	+ 0,"64	+ 0,"70	— 0,"06	+ 0,"51	+ 13
11	1	1,06	35	37	— 2	39	— 4
10	1	1,40	30	24	+ 6	30	0
8	1	1,66	16	17	— 1	23	— 7
9	1	1,90	17	12	+ 5	17	0
8	1	2,00	15	9	+ 6	14	+ 1
11	1	2,22	+ 8	6	+ 2	+ 8	0
13	1	2,55	— 9	+ 1	— 10	0	— 9
14	1	2,97	— 4	— 4	0	— 11	+ 7

3. Der der Relativitätstheorie entsprechende Wert 1,"75 für die Verdrängung am Sonnenrande ist eine sehr starke Extrapolation, die man unter ähnlichen Meßumständen sonst in der Physik und Astronomie wohl kaum statthaft finden würde. Über die physikalische Deutung der geradlinigen Interpolation wird in § 4 ausführlich zu sprechen sein.

§ 3. Wichtiger als die graphische Darstellung sind die ziffernmäßigen Ergebnisse der Messungen. Zur Ausgleichung haben Campbell und Trümpler ihren rund 80 gemessenen Sternen auf jedem Plattenpaar entsprechend der Meßbarkeit der Sternbildchen verschiedene Gewichte beigelegt. Die schwächsten Sterne sind ca. 11. Größe, eine erstaunliche Rekordleistung für Finsternisaufnahmen, die sonst bis 8. bis 9. Größe höchstens gingen. Ihre Messung war natürlich besonders unsicher. Die beobachteten Verschiebungen im Mittel aus allen vier Plattenpaaren sind in einer ausführlichen Tabelle mitgeteilt, aus der sich dann durch gruppenweises Zusammenziehen Tabelle I ergab.

Ihre Spalten geben nacheinander die Zahl der Sterne, das relative Gewicht des Mittels, den mittleren Abstand der Sterne von der Sonne und die gemessene relative Verschiebung; die späteren Spalten finden unten ihre Erklärung. Die Werte r kann ich nun, entsprechend dem oben Gesagten, auf zweierlei Art ausgleichen:

1. Ansatz entsprechend der Relativitätstheorie

$$r = \alpha \cdot d + \beta \cdot \frac{0{,}2661}{d} \qquad \text{(E)}$$

α Koeffzient der M.-D. zwischen mittlerer Finsternis- und mittlerer Vergleichsplatte in bezug auf alle Sterne, denn bisher ist ja nur eine M.-D. in bezug auf die Sterne außerhalb des 2°-Kreises ermittelt worden; β Koeffizient der Einsteinschen Ablenkung; 0,2661 Radius der Sonne in Graden während der Finsternis,

2. Der lineare Ausgleich

$$r = \alpha \cdot d + C, \qquad \text{(C)}$$

wo über die Natur von C unten zu sprechen ist.

Strenge Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate führt auf nachstehende Formeln, die die Beobachtungen, wie die Spalten E und C bzw. v_E und v_C zeigen, völlig gleich gut darstellen.

$$E)\quad r = -0{,}''0673\,d + 1{,}''77 \cdot \frac{0{,}2661}{d}$$
$$\pm 139 \qquad \pm 0{,}15 \qquad \text{M.-F.}$$
M.-F. d. Gew.-Einh. $\pm 0{,}''055$,

$$C)\quad r = -0{,}''266\,d + 0{,}''676$$
$$\pm 33 \qquad \pm 68 \quad \text{M.-F.}$$
M.-F. d. Gew.-Einh. $\pm 0{,}''063$.

Auch die mittleren Fehler der Gewichtseinheit sind durchaus gleich, beide Ansätze leisten also dasselbe. Der erste gibt eine kleine M.-D. und innerhalb der Fehlergrenzen den von der Relativitätstheorie berechneten Betrag der Lichtablenkung, wie es auch schon von Campbell und Trümpler in dem bekannten Telegramm mit den vorläufigen Ergebnissen angekündigt war. Durch eine, nicht wesentliche, etwas andersartige Gruppierung des Materials erhielten die Lickbeobachter 1,"72 ± 0,"15 M.-F. als definitiven Endwert, d. h. durchaus dasselbe.

Die zweite Lösung gibt in der Mitte der Sonne eine Lichtablenkung von 0,"68 (am Rande 0,"60); ob diese im ganzen Feld der Platten konstant ist oder allmählich abnimmt, oder womöglich zunimmt, können wir nicht sagen, da eine derartige Änderung sich im Koeffizienten α der relativen M.-D. versteckt. Wie eine unschwierige Überlegung zeigt, ändert sich der Wert C nicht, wenn etwa alle r statt auf die Sterne des 2°-Kreises auf einen anderen willkürlich festgelegten Maßstab bezogen werden. Der nächste Paragraph soll zeigen, daß eine derartige Lichtablenkung — gänzlich andersartig wie die der Relativitätstheorie — möglich, ja sehr wahrscheinlich ist (Courvoisiereffekt). Dann können aber die vorliegenden Ergebnisse der amerikanischen Sonnenfinsternisexpedition von 1922 uns nichts Entscheidendes über die Gravitationsverschiebung aussagen. Wie die Betrachtung

der Fig. 2 zeigt, kann man den E- und C-Effekt nicht trennen, wenigstens solange, wie es hier der Fall ist, die M.-D. zwischen Finsternis- und Vergleichsaufnahme nur relativ ermittelt werden kann.

§ 4. Bereits 1904 hatte L. Courvoisier[1]) in Berlin auf eine von ihm „jährliche oder kosmische Refraktion" genannte Erscheinung hingewiesen. Die Bearbeitung verschiedener besonders genauer Beobachtungsreihen zeigte nämlich, daß die Sternpositionen eine kleine Veränderung erleiden, so als wenn „das Licht der Himmelskörper beim Durchgang durch eine hypothetische, die Sonne bis auf große Entfernungen umgebende Atmosphäre von sehr geringer Dichte einer Brechung unterliegen würde". Jährlich ist diese Abdrängung der scheinbaren Richtung, in der wir die Sterne sehen, natürlich nur bei Fixsternen, deren Winkelabstand von der Sonne ja eine Jahresperiode hat. Verfolgen ließ sich die Erscheinung bis zu den Polsternen, deren mittlerer Abstand von der Sonne 90° ist. 1913 hat Courvoisier dann alles verfügbare Material einheitlich diskutiert[2]). Es handelte sich um rund 25 Beobachtungsreihen, die zum Teil ad hoc angestellt waren, zumeist aber sehr gute ältere, nicht für diesen Zweck bestimmte, was vielleicht besonders wertvoll und einwandfrei ist. 1919 konnten dann eine Reihe weiterer Messungen, meist besonders dafür beobachtet, von ihm diskutiert werden[3]). Wichtig waren vor allem dann noch Beobachtungen des Planeten Venus in oberer Konjunktion (wenn er von uns aus gesehen hinter der Sonne steht) ausgeführt durch Kopff, Prager, Struve und Courvoisier. Auch die älteren Beobachtungen enthielten mehrere derartige Reihen. In nachstehender Tabelle II habe ich alles vorliegende Material zusammengestellt. In der Entfernung d von der Sonne ist die Ablenkung r; dahinter steht der aus der inneren Genauigkeit der Reihe errechnete mittlere Fehler von r. In der durch die Klammern angezeigten Weise habe ich die Einzelwerte in Tabelle III zusammengezogen. p ist hier das Gewicht von r unter kritischer Abschätzung der zugehörigen Einzelwerte. $P = 1$ entspricht

$$\pm 0,''05 \text{ M.-F.}, \; p = {}^1/_2 \sim 0,''07, \; p = {}^1/_4 \sim 0,''10,$$

wobei diese Werte absichtlich reichlich hoch geschätzt sind. Fig. 3 gibt in leicht verständlicher Art eine graphische Darstellung dieser Zahlen.

1) A. N. 3990.
2) Beob. Ergebnisse der Berliner Sternwarte, Nr. 15.
3) A. N. 5014.

Tabelle II.

d	r	M.-F.
90,0°	+ 0,"07	± 0,03 δ
90,0	11	01 δ
90,0	08	02 α
76,0	09	03 δ
60,0	09	19 δ
60,0	14	03 δ
50,0	24	05 δ
31,0	14	11 δ
31,0	28	04 α
30,0	28	23 δ
24,0	26	14 δ
23,0	28	08 δ
20,0	32	08 δ
16,0	27	07 δ
7,0	36	12 δ
6,2	44	07 α
6,0	40	14 α
5,0	55	12 α
3,9	100	45 δ
3,6	86	60 δ
3,0	45	29 α
2,6	57	22 α

Tabelle III.

d.	r	P
90,0°	+ 0,"100	1
76,0	090	1
60,0	132	1
50,0	240	1
31,0	264	1
23,2	275	1
20,0	320	1/2
16,0	270	1/2
6,4	420	1
5,4	490	1/2
3,0	620	1/4

Schon 1913 hatte mit gutem Erfolg Courvoisier die beobachteten Werte durch die Formel

$$r = 0,''55 \, (1 - \sqrt{\sin d/2})$$

darzustellen versucht. Auch die neueren Beobachtungen bestätigten sie (s. Fig. 3, glatte Kurve). Eine Ausnahme bilden nur die der Venus in oberer Konjunktion, die sehr dicht an die Sonne heranführten, und eine stärkere Ablenkung ergaben, als der Interpolationsformel entspricht. Mangels eines anderen derartigen Ausdrucks habe ich diese Beobachtungen graphisch angeschlossen (Fig. 3, gestrichelte Kurve), und da ist bemerkenswert: Die Ergebnisse der amerikanischen Expedition, linear interpoliert, — nach Lage der Dinge zunächst doch das Richtigste — geben nach Richtung und Größe völlig den zu erwartenden Courvoisiereffekt (× in der Figur). Oder schroffer gesagte: Ohne die Kenntnis des Einsteineffektes würden wir die amerikanischen Aufnahmen als die beste Bestätigung der „jährlichen Refraktion" am Sonnenrande auffassen

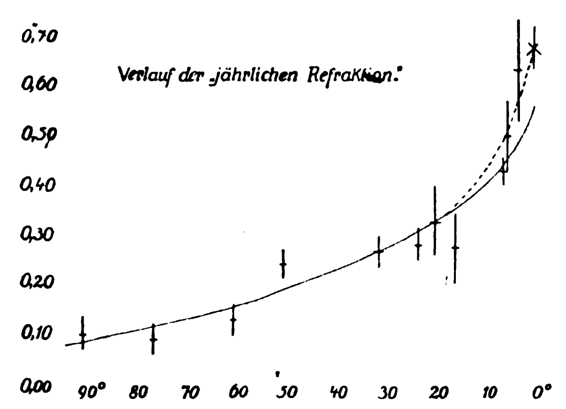


Fig. 3. Verlauf der jährlichen Refraktion. Abszissen-Abstand von der Sonne in Geraden; Ordinaten-Lichtablenkung in Bogensekunden. Die Kreuze geben die Werte der Tabelle III, ihre Länge entspricht dem M.-F. Über die interpolierenden Kurven vgl. den Text.

müssen. Sie würden also gerade das bieten, was von Courvoisier schon 1914 gewünscht wurde. Jedenfalls hat keines beider Probleme bis heute eine irgendwie gesicherte Lösung erfahren.

§ 5. Diesen allgemeinen Darlegungen sei noch eine Reihe einzelner Bemerkungen hinzugefügt.

1. Courvoisier- wie Einsteineffekt verlaufen nach allen Richtungen von der Sonne aus gleich. Für jenen zeigen es die Buchstaben α und δ in Tabelle II (Rektaszensions- und Deklinationsmessungen), für beide dann weiter die amerikanischen Messungen, die, mit dem Ansatz nach Einstein, der lineare hätte natürlich Analoges ergeben, folgende Verdrängungen am Sonnenrande in den verschiedenen Quadranten zeigen (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Quadrant	**	Einsteinkoeff.
Dem Sonnenäquator voran . .	24	1,"61 ± 0,"42
„ „ folgend .	29	1,68 38
Am Nordpol der Sonne	18	1,76 39
„ Südpol der Sonne	21	1,73 36
Mittel der Äquatorquadranten .	53	1,63 ± 0,22
„ „ Polarquadranten . .	39	1,76 27

Dies spricht gegen die Ansicht, die jährliche Refraktion entstehe in einer die Sonne umgebenden ellipsoidischen Atmosphäre.

2. Der Courvoisiereffekt ist bis in den Bereich der amerikanischen Platten hinein durch Beobachtungen gesichert (ca. 0,"5) gerade in den Bereich, wo die Verdrängung nahezu 0 angenommen worden ist. Dem hätte von vornherein Rechnung getragen werden müssen.

3. Sollte der Courvoisiereffekt wirklich eine Refraktion um die Sonne sein, so müßte er nach einem Maximum in Sonnennähe auf 0 in ihrem Mittelpunkte abfallen, wogegen die obige lineare Ausgleichung spricht. Würde dieses Maximum in 3—5° Abstand liegen, so würde der Abfall eine scheinbare M.-D. hervorrufen, und es wäre weiter dann der Einsteinsche Ansatz in etwa berechtigt.

4. Für die Zirkumsolarität des Courvoisiereffektes sprechen die Beobachtungen der Venus in unterer Konjunktion (Planet zwischen Sonne und Erde). Hier läßt sich keine kosmische Refraktion nachweisen. Immerhin sind sie wegen Gefahr systematischer Fehler ganz besonders unsicher. Ist Venus nämlich in oberer Konjunktion, so erscheint sie als recht kleine runde Scheibe, die sich ziemlich gut einwandfrei beobachten läßt. Anders ist bei der unteren Konjunktion der Planet eine große sehr schmale Sichel, von Tag zu Tag sich ändernd, auf deren Rand eingestellt werden muß, wodurch bei der Reduktion der Beobachtungen die Unsicherheiten in dem Durchmesser des Planeten, die Irradiation und andere psychophysiologische Fehlerquellen eine sehr merkliche Rolle spielen, ja den Courvoisiereffekt völlig verdecken können[1]).

5. Es gibt eine Reihe sehr schwerwiegender Einwände gegen eine im Bereiche der Sonne entstehende Refraktion (ich folge hier den Entwicklungen von Freundlich[2])). Zunächst kann man aus obigen Werten bzw. Courvoisiers Interpolationsformel einen Minimalwert für die Dichte eines gasartigen, nach der Sonne hin exponential dichter werdenden Mediums berechnen. In der Entfernung gleich der der Erde von der Sonne ergibt sie sich zu 10^{-4} der normalen Luftdichte. Dieses Medium würde dem Lauf der Erde in ihrer Bahn einen derartigen Widerstand entgegensetzen, daß die Jahreslänge in 100 Jahren um $3^1/_4$ Tag abnehmen müßte. Die Masse würde ein Mehrfaches der Sonne werden, und schließlich würde ein derartiges Gas alles von außen kommende Sternlicht völlig absorbieren. Vielleicht ließe sich unter allerdings sehr spekulativen anderweitigen Annahmen über die physikalische Natur des Mediums eine solche zirkumsolare Refraktion erklären (Harzer[3])). Ich kann im Augenblick nicht übersehen, ob z. B. Lenards Theorie betreffs verschiedener Äther, Uräther[4]) usw. — die ich persönlich nicht teilen kann — dies leisten würde.

6. Ich selbst neige der Ansicht zu, den

1) Courvoisier, A. N. 4979; Struve, A. N. 5158.
2) Beob. Ergebnisse der Berliner Sternwarte, Nr. 15. Anhang.
3) A. N. 4025.
4) Über Äther und Uräther. Leipzig 1922.

Courvoisiereffekt rein terrestrisch zu erklären. Durch Varnum[1]) ist neuerdings nachgewiesen worden, daß der Nullpunkt der atmosphärischen Refraktion, das Refraktionszenit, nicht immer mit dem geographischen Zenit zusammenfällt, sondern je nach der Wetterlage systematisch verschoben ist bzw. infolge der Einseitigkeit der Sonnenstrahlung im Laufe des Tages etwas wandert. Dadurch werden aber, wie die Beobachtungen beweisen, die Positionen der Sterne in beiden Koordinaten etwas verfälscht. So erklärt sich z. B. auch der Tuckereffekt (ein Fehler in der Zeitbestimmung, je nachdem ob zu Beginn oder zu Ende der Nacht beobachtet wird), der von gleicher Größenordnung wie der Courvoisiereffekt ist. Hier ist noch eine eingehende Untersuchung, ob nämlich der beobachtete Courvoisiereffekt sich so nach Größe und Richtung ergibt, erforderlich. Mehr und mehr hat man in den letzten Jahrzehnten die Bedeutung der Refraktionsanomalien für die astronomischen Präzisionsortsbestimmungen erkannt — Saalrefraktion, Festlegung der fundamentalen Deklinationen, Kimuraglied der Polhöhenschwankungen usw., — so daß jeder, der sich wie der Verf. mit solchen Messungen abgeben hat, zunächst auch für die Erklärung der „kosmischen" Refraktion an derartige terrestrische Erscheinungen denkt. Die Venusbeobachtungen in unterer Konjunktion sind vorab viel zu unsicher, als daß sie schwer dagegen sprechen könnten. Im übrigen müßte meines Erachtens dann der Courvoisiereffekt an der Sonne ein Maximum haben, die lineare Ausgleichung der amerikanischen Platten das Richtige sein.

§ 6. Haben schon, wie oben dargelegt, die mit Spezialinstrumenten aufgenommenen amerikanischen Platten über den Einsteineffekt um die Sonne mit 80 Sternen keine Entscheidung bringen können, so ist das Gleiche von den gutteils ja unter verschiedenen ungünstigen Umständen erhaltenen Platten der Finsternis vom Mai 1919 von vornherein zu erwarten; sie enthielten im besten Falle (4 Zölleraufnahmen in Sobral) nur 7 Sterne[2]). Zwar hat schon Courvoisier[3]) durch einen etwas andersartigen Ansatz nachgewiesen, daß sich jährliche Refraktion und Gravitationseffekt auch hier nicht trennen lassen, daß das Ergebnis also unentschieden ist, doch glaube ich, ist nachstehende Zusammenstellung (Tabelle V) nicht überflüssig, in der die im angeführten Falle gemessenen Verschiebungen mit dem Ansatz nach Einstein und Courvoisier genau wie oben ausgeglichen sind.

Tabelle V.

d	r	E	v_E	C	v_C	Theorie
0,53	1,"02	1,"02	0	0,"96	+ 0,"06	0,"88
0,55	0,97	0,99	+ 0,02	95	+ 2	85
0.62	84	86	— 2	89	— 5	75
0,85	54	60	— 6	69	— 15	53
1,12	56	41	+ 15	47	+ 9	40
1.34	32	32	0	28	+ 4	33
1,39	20	30	— 10	24	— 4	32

$$E = -0{,}''137\,d + 2{,}''16\,\frac{0{,}2661}{d}$$
$$\pm 86 \quad \pm 0{,}14 \quad \text{M.-F.}$$
M.-F. d. Gew.-Einh. $\pm$ 0,"086,

$$C = -1{,}''405\,d + 1{,}''41$$
$$\pm 0{,}167 \quad \pm 0{,}097 \quad \text{M.-F.}$$
M.-F. d. Gew.-Einh. $\pm$ 0,090.

Beide Effekte ergeben sich bedeutend größer als bei den amerikanischen Aufnahmen, doch in Anbetracht aller Umstände (s. a. § 7) in genügender Übereinstimmung mit jenen, die beigeschriebenen mittleren Fehler bedeuten ja — was nie übersehen werden sollte — doch besonders hier nur ein Maß für die innere Übereinstimmung, nicht für die tatsächliche Sicherheit der Messungen und ihre Freiheit von allerlei systematischen Fehlern. Auch die mittleren Fehler der Gewichtseinheit sind in beiden Ansätzen dieselben, so wie es oben der Fall war. Dem eingangs dieses Paragraphen Gesagten ist also nichts weiter hinzuzufügen.

§ 7. Der Vollständigkeit halber schließlich noch einige Ausführungen über die Ausmessungen der Prüffeldaufnahmen der Amerikaner. Sie sollten den Zustand des Instruments in Tahiti mit dem in Wallal vergleichen. Die Bearbeitung erfolgte in der gleichen Weise wie die der Finsternisplatten. In Tabelle VI sind die Ergebnisse getrennt nach den Messungen von Campbell und Trümpler aufgeführt. Wir sehen zweierlei:

Tabelle VI.

**	d	r (Campbell)	r (Trümpler)
7	0,76⁰	— 0,"16	— 0,'05
6	1,24	— 15	— 9
6	1,79	— 10	— 2
6	2,17	— 1	+ 1
6	2,72	+ 16	+ 4
6	3,08	+ 2	+ 1

1. Unterschiede zwischen beiden Beobachtern, die fast von der Größenordnung des Einstein- oder Courvoisiereffektes wenigstens in den Außenpartien der Platten sind, also ein Zeichen der meßtechnischen Schwierigkeit des Problems.

1) Differential Refraction in positional Astronomy. Dudley-Obs. Albany. 1923.

2) Memoirs of the Royal Astron. Soc. Volumen 62, Appendix.

3) A. N. 5056.

Tabelle VII.

**	p	d	r'	E'	$v_{E'}$	C'	$v_{C'}$
8	1/2	0,64 0	+ 0,"69	0,"85	− 0,"16	+ 0,"63	+ 0,"06
11	1	1,06	46	45	+ 1	48	− 2
10	1	1,40	39	29	+ 10	37	+ 2
8	1	1,66	22	20	+ 2	28	− 6
9	1	1,90	21	14	+ 7	20	+ 1
8	1	2.00	17	11	+ 6	17	0
11	1	2,22	+ 08	7	+ 6	+ 09	− 1
13	1	2,55	− 14	0	− 4	− 2	− 12
14	1	2,97	− 8	− 6	− 8	− 16	+ 8

$$E = -0{,}''0856 \cdot d + 2{,}14 \cdot \frac{0{,}2661}{d} \qquad \text{M.-F. d. Gew.-Einh. } \pm 0{,}''079,$$
$$\pm 166 \quad \pm 0{,}18 \quad \text{M.-F.}$$

$$C = -0{,}''3398 \cdot d + 0{,}''844 \qquad \text{M.-F. d. Gew.-Einh. } \pm 0{,}''062.$$
$$\pm 0{,}033 \quad \pm 0{,}067 \quad \text{M.-F.}$$

2. Es scheinen zum Teil aber diese Reste, die ja eigentlich immer 0 sein sollten, reell zu sein. Die Frage nach ihrer Entstehung will ich mit den amerikanischen Autoren offen lassen. Da das Prüffeld mit auf die Finsternis- und Vergleichsplatten aufgenommen ist, ist es vielleicht berechtigt, diese radialen Gesichtsfeldverzerrungen an die Werte der Tabelle I anzubringen (die entsprechenden Werte sind in Fig. 2 als allerdings schlecht geratene * eingetragen). Die Ausgleichung nach Courvoisier und Einstein liefert dann die Tabelle VII, d. h. der Einsteineffekt ergibt sich merklich zu groß, auch Courvoisier wird größer als bei der ersten Bearbeitung. Dann aber vergrößert sich nur im ersten Falle der mittlere Fehler der Gewichtseinheit ganz erheblich. Die Fehlerquadratsumme geht hier von 214 auf 434, fast das Doppelte; d. h. sind die Gesichtsfeldkorrekturen zu Recht angebracht, so ist mit Courvoisier sogar eine bessere Darstellung der Messungen möglich, als mit Einstein. Doch sei dem nicht allzuviel Gewicht beigelegt. Die Verf. selbst halten all dies für eine Überlagerung beider Effekte, etwa in dem in § 5, Abschnitt 3 angedeuteten Sinne. Nach ihren eigenen Worten ist es aber vorab nicht möglich, das Problem weiter zu verfolgen. Sie erhoffen sich weiteres Material dafür von den Aufnahmen mit einer 1 1/2 m-Doppelkamera, die ebenso wie die oben besprochenen die weitere Umgebung der verfinsterten Sonne darstellen. Ich habe starke Bedenken, ob damit viel gewonnen wird. Denn bei so kurzer Brennweite ist 0,2", und auf diese Größen kommt es unbedingt an (s. o. Tab. VI), nur 0,6 μ arg wenig; oder anders ausgedrückt, bei der 5 m-Kamera waren die 0,1" kaum gesichert, wird das bei einem über dreimal kleineren Instrument der Fall sein?

§ 8. Es mögen noch einige Vorschläge folgen, wie etwa eine Lösung der Frage zu erreichen wäre. Vor allem muß der Courvoisiereffekt aufgeklärt werden, einmal theoretisch (§ 5), dann vor allem durch weitere Beobachtungen der Venus in nächster Sonnennähe — andere Gestirne kommen, da zu lichtschwach, kaum in Frage —, in beiden Konjunktionen, durch verschiedene Beobachter, möglichst unter verschiedenem Klima (die meisten Beobachtungen dieser Art waren bisher in Deutschland angestellt worden). Noch näher an die Sonne heran können Courvoisier- und Einsteineffekt nur durch Finsternisaufnahmen studiert werden. Gelingt es, die M.-D. absolut zu bestimmen, dann dürfte eine Trennung beider Erscheinungen bei ihrem ganz verschiedenartigen Verlauf möglich sein. Auf verschiedene Weise könnte dies erreicht werden:

1. Wenn die Schwankungen der Lufttemperatur zwischen Tag und Nacht gering sind, durch Aufnahme eines Prüfsternfeldes, ähnlich wie die Amerikaner es getan (Plan der deutsch-holländischen Expedition 1922)[1];

2. Kontrolle durch einen Quarzstab (Freundlich, bei der durch Kriegsausbruch vereitelten Expedition von 1914);

3. Aufnahmen eines Vergleichsfeldes in ca. 15° Abstand von der Sonne während der Totalität mit dem gleichen Instrument, das die Sonne aufzunehmen hat (Plan der Greenwicher Expedition 1922);

4. Dasselbe, Aufnahmen aber mit 2 Instrumenten, die in Optik, Montage usw. durchaus gleichartig sind. Beide Instrumente sind durch Aufnahme eines weiteren Sternfeldes in den Nächten vor und nach der Finsternis und mittels eines Kollimators aufeinander zu beziehen (s. u.) (Deutsche Expedition 1923).

5. Benutzung eines Kollimatorfernrohrs. Eine im Fokus dieses befindliche Gitterplatte wird

1) Dieses und das folgende kenne ich infolge meiner Teilnahme an der Expedition 1922.



in geeigneter Weise auf die Sternplatte projiziert. Nachtaufnahmen eines Vergleichsfeldes vor und nach der Finsternis liefern so den Maßstab des Gitters, der vom thermisch völlig geschützten Kollimator „konserviert" und kurz vor und nach der Totalität auf die Finsternisplatten projiziert wird (deutsche Expeditionen 1922 und 1923 nach Vorschlägen Freundlichs).

Richtigerweise sind die Versuche unter 4) und 5) zur Gewinnung eines möglichst großen Maßstabes mit Instrumenten von 9 m Brennweite erfolgt.

Weiter ist es zur Verfolgung und Trennung beider Effekte und um weitreichenden Anschluß an die Venusbeobachtungen zu bekommen, dringend erforderlich, ein noch größeres Feld um die Sonne aufzunehmen, als es im Lick Obs. Bull. geschehen ist. Kurzbrennwertige Kameras sind für die Feinheit dieser Aufgabe wohl zu klein. Auch hier waren die deutschen Expeditionen gut ausgerüstet: ein 3,4 m-Refraktor gab bei genügend großem Maßstab etwa das $1^1/_2$ fache Gesichtsfeld der Fig. 1 dieser Arbeit. Da die deutsche Expedition 1923 bei derartigen Vorkehrungen gutes Wetter gehabt hat, wird sie hoffentlich entscheidende Ergebnisse zu beiden Effekten bringen.

Zusammenfassung.

In folgenden Sätzen möchte ich den Inhalt dieses Aufsatzes kurz ausdrücken: Da die Merkurbewegung und Rotverschiebung sobald noch keine Entscheidung betreffs der allgemeinen Relativitätstheorie gestatten werden, ist die Messung der Ablenkung des Sternlichtes nahe der verfinsterten Sonne hierfür vorab die aussichtsreichste Prüfung. Die Kritik der beobachtungswie meßtechnisch gleich ausgezeichneten Arbeit der Lick-Sternwarte zeigt:

1. Die Ergebnisse einer starken Streufigur lassen sich als Bestätigung der Relativitätstheorie deuten, immerhin nur mit einer starken Extrapolation.

2. Mit mindestens gleicher Berechtigung können die Beobachtungen linear ausgeglichen werden. Sie liefern dann eine sehr schöne Bestätigung der jährlichen Refraktion Courvoisiers.

3. Diese ist eine durch zahlreiche Beobachtungen gesicherte Verschiebung der Sternörter. Eine befriedigende Theorie hierfür existiert nicht. Aus verschiedenen Gründen glaubt Verf., daß es sich um eine terrestrische Refraktionsanomalie handelt, da die Annahme eines zirkumsolaren Gases zu Widersprüchen mit anderen Tatsachen führt.

4. Die amerikanischen wie die englischen Platten von 1919 lassen eine Trennung beider Effekte nicht zu, vor allem, da aus ihnen die Maßstabsdifferenz der Finsternis- und Vergleichsaufnahmen sich nur relativ ermitteln läßt.

5. Damit ist die Frage der Prüfung der Relativitätstheorie durch die Lickaufnahmen mit **unentschieden** zu beantworten.

6. Eine Lösung des Einstein- und Courvoisierproblems ist nur zu erwarten bei absoluter Maßstabsbestimmung der Platten und Studium beider Effekte nahe und weit außerhalb der Sonne, wie es z. B. die deutschen Expeditionen 1922 und 1923 vorhatten.

Diskussion.

Herr Einstein: Eine Entscheidung zwischen Courvoisiers kosmischer Refraktion und Relativitätseffekt ist aus Campbells Messungen tatsächlich noch nicht möglich.

Herr Sommerfeld: Die frühere Sonnenfinsternis sollte entscheiden zwischen Einsteineffekt und halbem Einsteineffekt. Diese Entscheidung ist durch die neue Expedition gesichert zugunsten des vollen Einsteineffektes. Wir lernen aber von dem Herrn Vortragenden, daß die Entscheidung zwischen dem Einstein- und Courvoisiereffekt heute noch nicht sicher ist.

Herr Lanczos: Über den funktionalen Verlauf der Ablenkung kann naturgemäß bei der Schwierigkeit der Beobachtung nichts ausgesagt werden. Es fragt sich nur, ob aus der absoluten Größe der Ablenkung dieselbe Konstante herauskommt, die sich nach der Relativitätstheorie allein aus der Masse der Sonne und universellen Konstanten berechnen läßt. Ist das der Fall, so müßte eine andersartige Verursachung als kolossaler Zufall betrachtet werden.

Herr Hopmann: Courvoisier- wie Einsteineffekt werden beide ziffernmäßig gleich gut bestätigt.

Herr Angenheister: Ich möchte fragen, ob die Sternverdrängung in der eben projizierten amerikanischen Ausmessung nach allen Sonnenbreiten hin gleich stark auftritt. Man könnte vermuten, daß der Courvoisiereffekt, — falls er in der Sonnenatmosphäre entsteht —, von der Sonnenbreite abhängig ist, vielleicht in ähnlicher Verteilung wie die äußere Corona. Dann ließen sich die Anteile des Einsteineffektes und des Courvoisiereffektes vielleicht voneinander trennen.

Zusatz während der Redaktion: Ein allerdings sehr geringer Unterschied zwischen der beobachteten Sternverdrängung am Sonnenäquator und der an den Sonnenpolen scheint nach den Beobachtungen möglich zu sein. Der

Unterschied zwischen Äquator und Pol beträgt $-0,''13$, der wahrscheinliche Fehler $\pm 0,''15$ und $\pm 0,''18$ (siehe Lick Observatory Bulletin 346 und Tabelle IV oben).

Ist dieser Unterschied reell, so muß ein Teil der beobachteten Sternverdrängung dem Courvoisiereffekt zuzuschreiben und dieser Teil des Courvoisiereffektes zirkumsolaren Ursprungs sein.

Richard Becker (Berlin), Zur Thermodynamik der Ionisierung einatomiger Gase[1]).

Erhitzt man ein Gas auf hinreichend hohe Temperatur, so befinden sich seine Atome in den verschiedensten Anregungszuständen, während ein Teil der Atome durch völlige Abtrennung eines Elektrons ionisiert ist. Die Betrachtung soll beschränkt werden auf Anregung und Abtrennung nur eines Elektrons, also Vorgänge, welche bei H-Atomen streng und bei den Dämpfen der Alkalien näherungsweise realisiert sind. Hinsichtlich der Konzentration der verschiedenen Anregungsstufen und der freien Elektronen führt die Statistik zu folgendem Resultat: Ist in einer bestimmten durch den Index σ gekennzeichneten Anregungsstufe Q_σ die Ionisierungsarbeit, C_σ die Konzentration der Atome dieser Stufe und C_e diejenige der freien Elektronen, so ist

$$\frac{C_e^2}{C_\sigma} = e^{-\frac{Q_\sigma}{KT}} \cdot (KT)^{5/2} \cdot \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{p_\sigma h^3}. \qquad (1)$$

(μ = Elektronenmasse; p_σ = statistisches Gewicht.) Im thermischen Gleichgewicht muß die sekundliche Anzahl derjenigen Ionisierungsvorgänge, bei welchen das von einem σ-Atom abgetrennte Elektron nachher eine zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegende kinetische Energie besitzt, gleich sein der Anzahl der (umgekehrt verlaufenden) Bindungsprozesse.

Der Gleichung (1) liegt streng genommen die Annahme zugrunde, daß die Kerne bzw. Ionen unendlich schwer sind im Vergleich zu den Elektronen. Führt man diese Idealisierung auch in die kinetische Betrachtung ein, so kann die zur Ionisierung erforderliche Energie nur geliefert werden entweder von der Hohlstrahlung durch Absorption eines Quantums $h\nu = Q_\sigma + \varepsilon$ oder von einem freien Elektron durch Stoßionisierung. Dementsprechend kann die bei der Bindung freiwerdende Energie entweder ausgestrahlt oder an ein anderes Elektron übertragen werden. Das Gleichgewicht der Strahlung verlangt nun Gleichheit der mit Strahlungs-Absorption und -Emission verbundenen Prozesse allein. Macht man nun hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit der in Frage kommenden Elementarprozesse einige naheliegende Annahmen, welche völlig parallel gehen mit denen, die Einstein bei seiner Ableitung der Planckschen Formel benutzte, so erhält man unter Benutzung von (1) eine Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen der σ-Atome für Licht von der Frequenz $\nu = \frac{1}{h}(Q_\sigma + \varepsilon)$ einerseits und der Wahrscheinlichkeit der Bindung eines Elektrons der kinetischen Energie ε in eine σ-Bahn andrerseits:

Bezeichnet $\alpha(\nu)$ das soeben angegebene Absorptionsvermögen und $q_\sigma(\varepsilon)$ den (statistisch aufgefaßten) elektronen-absorbierenden Querschnitt des Ions für Bindung eines Elektrons ε in eine σ-Bahn, so erhält man auf dem angedeuteten Wege

$$\frac{q_\sigma(\varepsilon)}{\alpha_\sigma(\nu)} = \frac{(\varepsilon + Q_\sigma)^2}{\varepsilon} \cdot \frac{p_\sigma}{\mu c^2}$$

als thermodynamische notwendige Beziehung zwischen diesen beiden Größen, wodurch es z. B. ermöglicht wird, aus dem meßbaren Absorptionsvermögen der an die Hauptserie anschließenden Bande quantitative Schlüsse zu ziehen auf den Vorgang der Bindung eines freien Elektrons durch ein Ion. Über derartige Messungen an Dämpfen von Na und K wurden von Harrison quantitative Ergebnisse in Aussicht gestellt, jedoch bisher nicht mitgeteilt.

Diskussion.

Herr Ornstein weist auf die Unsicherheit der Quantenstatistik hin, die davon herrührt, daß bei den üblichen Annahmen über die Gewichte der Quantenzustände die Zustandssummen divergent sind.

Herr Becker: Auf diese Schwierigkeit wird in der ausführlichen Publikation eingegangen. Dort wird gezeigt, wie man wesentlich mit den Mitteln der klassischen Statistik sich eine Vorstellung bilden kann von der Art, wie die p_σ für große σ abnehmen.

Herr Herzfeld: Zu der Bemerkung von Herrn Geheimrat Nernst möchte ich sagen, daß die strittige Frage in die Sternsche Ableitung insoweit eingeht, als die Moleküle punktförmig angenommen und damit im festen und gasförmigen Zustand dasselbe „Orientierungsgewicht“ angesetzt ist. Gerade auf dieses kommt es hier an, denn der Nenner 2 rührt von den beiden Umlaufsrichtungen des Elektrons, also von den zwei möglichen Orientierungen der Atomachsen her. Die Bedenken von Herrn Orn-

1) Erscheint ausführlich in der Zeitschrift für Physik.

stein scheinen mir nicht so schlimm, denn ich glaube tatsächlich, daß die höheren Quantenbahnen durch die Begrenzungen ausgeschlossen werden. Meint man aber die Begrenzungen prinzipiell mit in den Kreis der Betrachtungen ziehen zu müssen, so darf man hier, also bei Betrachtung des ganzen Raumes, sicher nicht mit Gleichgewichten rechnen, sonst gäbe es im Weltraum keine Temperaturdifferenzen.

Herr Becker: Die Heranziehung des Nernstschen Wärmesatzes ist nur erforderlich, solange man die chemische Konstante aus der statistisch gewonnenen Dampfdruckformel entnimmt. Sie wird jedoch entbehrlich, sobald man, wie es hier geschehen ist, das zu behandelnde chemische Gleichgewicht unmittelbar zum Gegenstand der statistischen Betrachtung macht. Dieser Weg ist hier sogar der einzig mögliche, da die eine Komponente des Gemisches aus freien Elektronen besteht, bei denen der Umweg über den Verdampfungsprozeß nicht gangbar erscheint.

Herr Born: Die Fälle der Verdampfung von Wasserstoff und der Abspaltung eines Elektrons unterscheiden sich prinzipiell dadurch, daß im zweiten Falle bei dem Prozesse die Rotation des Elektrons verloren geht, während im ersten Falle nichts derart eintritt. Daher muß die statistische Gleichgewichtsformel im Falle der Ionisation einen Gewichtsfaktor 2 bekommen. Die wirkliche Schwierigkeit liegt nicht hier, sondern in dem von Prof. Ornstein angeschnittenen Problem, daß die Summe der Quantengewichte nicht konvergiert.

Herr Einstein bittet um eine Andeutung des Weges, auf dem die Schlußformel gewonnen worden ist.

Herr Becker teilt die gewünschten Überlegungen kurz mit.

Herr Nernst bezweifelt, daß die vom Vortragenden benutzte Gleichung lediglich durch statistische Betrachtungen (ohne Hinzuziehung seines Wärmesatzes) einwandfrei abgeleitet werden kann und fragt nach der Bedeutung des statistischen Gewichtsfaktors 2 in der vom Vortragenden angegebenen Formel für die chemische Konstante und bezweifelt deren Richtigkeit, da ja die bekannte Sackur-Sternsche Formel u. A. durch neuere Messungen über den Wasserstoff aufs genaueste bestätigt sei.

H. G. Grimm und K. F. Herzfeld (München), Die chemische Valenz als Energiefrage[1]).

Schon bald nach der Anerkennung der Elektronentheorie wurden für die chemische Valenzbetätigung bestimmte, besonders lose gebundene Elektronen als „Valenzelektronen" verantwortlich gemacht. Hier sind besonders Drude, J. J. Thomson und Stark zu nennen. Bohr und Kossel haben dann bei den Metallen, die auf ein Edelgas folgen, diejenigen Elektronen als Valenzelektronen angesprochen, die über eine geschlossene Edelgasschale hinaus vorhanden sind, wenigstens für Metalle, die im periodischen System auf ein Edelgas folgen. Wir versuchen dies zahlenmäßig zu begründen und fragen: 1. Wie locker muß ein Elektron gebunden sein, damit es in einer chemischen Reaktion noch abgetrennt werden kann? 2. Liegt diese Grenze tatsächlich bei den abgeschlossenen Schalen?

Wir brauchen zuerst ein Maß zur Beurteilung der Frage, ob sich eine Verbindung bilden kann. Als solches dient die Änderung der freien Energie, d. h. die maximale Arbeit. Da wir aber nur Annäherungsrechnungen durchführen können, benützen wir statt dieser die Änderung der Gesamtenergie, die Bildungswärme, da das Nernstsche Theorem zeigt, daß wir dabei innerhalb unserer Fehlergrenzen bleiben. Wir werden daher sagen, daß Verbindungen, deren Bildungswärme stärker negativ als etwa 15 kcal pro Äquivalent ist, nicht existieren, daß solche, deren Bildungswärme größer als + 15 kcal ist, sich aus den Elementen bilden können, während für dazwischen liegende Werte ohne genauere Rechnung nichts ausgesagt werden kann. Zur Abschätzung der Bildungswärme hypothetischer Verbindungen dient der Bornsche Kreisprozeß, der in Fig. 1 für die Bildung von festem Kochsalz aus festem Natrium und gasförmigem Chlor dargestellt ist. Anstatt nämlich die Vereinigung aus den Elementen direkt vorzunehmen, sublimiert man erst das Metall (Sublimationswärme S), ionisiert den Dampf (Ionisations-

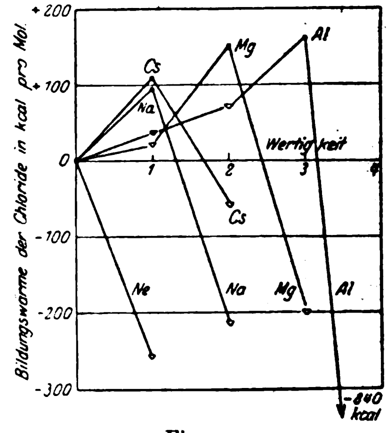


Fig. 1.

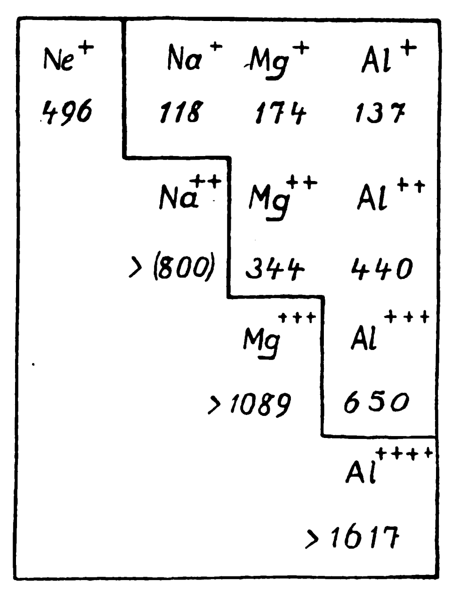
1) Die Arbeit erscheint ausführlich in der Zeitschr. f. Phys. Dort auch die Literaturangaben.

arbeit I), vereinigt die so erhaltenen Elektronen mit dem Chlor zu Chlorionen (Dissoziationsarbeit in Atome $-D+$ Elektronenaffinität E) und baut dann aus den Ionen das Gitter zusammen (Gitterenergie U). Das gibt für die Bildungswärme Q

$$Q = -S - I + E - D + U. \qquad (1)$$

Wollen wir nun die Bildungswärme einer hypothetischen Verbindung wie $NeCl$ abschätzen, so kennen wir auf der rechten Seite alles außer U. Wir nehmen nun an, daß die hypothetischen Verbindungen dasselbe Gitter haben wie die benachbarten, wirklich existierenden Verbindungen, also $NeCl$ wie $NaCl$, $NaCl_2$ wie $MgCl_2$, $MgCl_3$ wie $AlCl_3$ usw. Auch wenn das nicht die stabilsten Formen wären, spielt das keine Rolle, weil die Umwandlungswärmen polymorpher Formen erfahrungsgemäß nur wenige kcal betragen. Dann hängt U nach der Bornschen Gittertheorie nur mehr vom Gitterabstand und etwas von der „Symmetrie" des Ions ab. Hier zeigt die genauere Diskussion, daß in der hypothetischen Verbindung die Gitterenergie nicht sehr von der der benachbarten Verbindung verschieden sein wird, und zwar wird sie kleiner sein[1]). Wenn wir sie also der Gitterenergie der benachbarten bekannten Verbindung gleichsetzen, bekommen wir obere Grenzen für Q. Wir wollen als Beispiel den Anfang der dritten Periode besprechen.

Tabelle I.



Ne^+	Na^+	Mg^+	Al^+
496	118	174	137
	Na^{++}	Mg^{++}	Al^{++}
	$>(800)$	344	440
		Mg^{+++}	Al^{+++}
		>1089	650
			Al^{++++}
			>1617

Die Ionisierungsarbeiten der Tabelle I kennen wir aus optischen, Stoßionisierungs- und Röntgenmessungen. Die aus letzteren gewonnenen Zahlen sind untere Grenzen. Die Elektronen aus den äußersten geschlossenen Edelgasschalen sind von den noch weiter außen liegenden durch Striche getrennt.

Tabelle II.

NeF	NaF	MgF	AlF
<-241	111	<30	<48
	NaF_2	MgF_2	AlF_2
	<-156	211	<-133
		MgF_3	AlF_3
		<-111	249
			AlF_4
			<-700

In Tabelle II folgen dann die nach (1) berechneten Bildungswärmen der Fluoride. Hier sind diejenigen mit stark negativer Bildungswärme, die also nach unseren Überlegungen nicht existieren dürfen, von den anderen durch Striche getrennt.

Der Vergleich zeigt zunächst, daß die Striche in beiden Tabellen an der gleichen Stelle liegen, d. h. daß bei einem chemischen Vorgang bei den besprochenen Metallen nur die Elektronen abgetrennt werden können, die außerhalb einer geschlossenen Edelgasschale liegen. Er zeigt aber ferner, daß man nicht etwa eine bestimmte Zahl als obere Grenze für die Ionisierungsspannung von Valenzelektronen angeben kann, sondern daß diese Grenze noch davon abhängt, das wievielte Elektron man gerade abtrennen will. So kann das erste Neonelektron mit $I = 496$ kcal nicht mehr abgetrennt werden, wohl aber das dritte Aluminiumelektron, obwohl es $I = 650$ kcal hat, und zwar im wesentlichen deshalb, weil das Cl-Ion bei der Anlagerung an das dreifach geladene Aluminiumion mehr Arbeit leisten kann als bei der Anlagerung an das einfach geladene Neonion. Ebenso hängt diese obere Grenze auch noch von der Nummer der Periode (d. h. von der Ionengröße) ab, mit der sich ja die Gitterenergie ändert. Beobachten wir dann die Subfluoride, z. B. MgF, so hat dieses zwar eine positive Bildungswärme, könnte

1) Hierin bringt nur die Deformationsenergie (Fajans) Schwierigkeiten, da sich ihre Größe noch nicht schätzen läßt, sie vergrößert U.

sich also aus den Elementen bilden, der Vergleich mit MgF_2 zeigt aber, daß es unter starker Wärmeentwicklung in diese Verbindung und Fluor zerfallen wird. Demgemäß sind keine Magnesiumsubhalogenide bekannt, wohl aber solche von Ca und Ba, die jedoch nur bei hohen Temperaturen stabil sind, also unter Wärmeentwicklung zerfallen. Tatsächlich liegen nach unserer Rechnung bei diesen Metallen die Zahlen für die Subhaloide günstiger als für Mg oder Al. Warum eine bestimmte Wertigkeitsstufe so bevorzugt wird, zeigt Fig. 2. In

$$[Na] + \tfrac{1}{2}(Cl_2) \xrightarrow{Q} [NaCl]$$

$$S \uparrow \qquad \qquad \uparrow u$$

$$(Na) + \tfrac{1}{2}(Cl_2) \xleftarrow{J} (Na^+) + \text{Elektron} + \tfrac{1}{2}(Cl_2) \xrightarrow{E-D} (Na^+) + (Cl^-)$$

Fig. 2.

ihr sind die Bildungswärmen der Chloride als Funktion der Kationenwertigkeiten dargestellt. Es zeigt sich, daß scharfe Maxima für Na bei 1, Mg bei 2, Al bei 3 auftreten.

Unsere Rechnungen kann man in einigen Fällen benützen, um rückwärts auf unbekannte Ionisierungsspannungen zu schließen, wenn alles andere bekannt ist. So wurde diese Rechnung für das zweiwertige Kupfer unter Gleichsetzung der Gitterenergien seiner Verbindungen mit denen der entsprechenden Zinkverbindungen durchgeführt und ergab für die Abtrennungsarbeit des zweiten Cu-Elektrons unter Benützung von

$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuO	CuS
487	483	492	471,

im Mittel $\sim$ 480 k/cal, d. h. in Spektraltermen 170000. Diese Zahl ist für die Abtrennung eines Elektrons aus einer stabilen Schale verhältnismäßig klein, weshalb das Cu^{++} im Gegensatz zum Ag ein zweiwertiges Ion bilden kann. Endlich kann man diese Rechnungen auch auf Lösungen übertragen, obgleich hier das Einsetzen von Bildungswärmen statt maximaler Arbeiten wesentlich bedenklicher ist, und sich z. B. fragen, warum in Lösungen kein Ca^+-Ion existiert, obwohl das zweite Elektron des Kalziums verhältnismäßig fest gebunden ist. Hier zeigt eine analoge Rechnung, daß ein Ca^+-Ion, in Wasser gebracht, dieses unter hoher positiver Wärmetönung nach der Gleichung

$$Ca^+ + H_2O \rightarrow Ca^{++} + OH^- + {}^1/_2 H_2$$

zersetzen würde, und ähnliche Überlegungen lassen sich auch für andere Ionen durchführen.

J. Eggert (Berlin), Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Halogensilberemulsionen. (Nach gemeinsamen Versuchen mit W. Noddack, Berlin.)

Die folgenden Mitteilungen berichten über die Fortsetzung von Versuchen, über die bereits auf der Jenaer Physikertagung[1]) vorgetragen wurde. Die damaligen (mehr qualitativen) Messungen ergaben, daß das Licht vom emulsionierten Bromsilber quantenhaft absorbiert wird.

Inzwischen haben wir die benutzten Methoden in dreierlei Hinsicht zu verfeinern gesucht:

1. wurde auf strenge Monochromasie der Lichtquellen geachtet,

2. wurde die Absorptionsmessung an den Bromsilberschichten wesentlich verbessert, indem die beiden verwendeten Emulsionstypen[2]) nach einer energetischen (räumliche Thermosäule), einer photometrischen (Ulbrichtkugel) und einer photographischen Methode auf ihre diffuse Reflexion und ihre Lichtdurchlässigkeit untersucht wurden,

3. wurde die chemisch-analytische Silberbestimmung erheblich exakter ausgearbeitet.

Bei der Bestimmung der optischen Eigenschaften der beiden Plattentypen nach den drei genannten Methoden zeigte sich, daß die Emulsionen bereits eine nennenswerte Absorption im Rot (615 $m\mu$) (12—15 Proz.) besitzen, die über Grün zum Blau ansteigt. Reines Bromsilber (in Form einer durchsichtig klaren Schmelze untersucht) beginnt dagegen erst bei 460 $m\mu$ merklich zu absorbieren, an der gleichen Stelle, an der die photographische Empfindlichkeit einer reinen Bromsilberemulsion einsetzt. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die Rot- und Grünabsorption der Platte sekundärer Natur ist und der Gelatine zukommen muß; auch die Blauabsorption der Platte ist demgemäß komplex, da sich über die „wahre" Bromsilberabsorption in diesem Gebiet der Einfluß der (in dicken Schichten) bräunlich-gelben Gelatine lagert. Um ihn zu eliminieren, bestimmten wir die Absorption der Gelatine als Funktion von λ an planparallelen klaren Platten aus den zur Herstellung der beiden Emulsionen verwendeten Materialien und berechneten hieraus unter der Annahme, daß die Rotabsorption der Bromsilberplatten von der Gelatine herrührt, und daß für Gelatine das Lambertsche Gesetz gilt, die

1) Vgl. diese Zeitschr. **22**, 673, 1921.

2) Zu den Versuchen dienten die von der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in den Handel gebrachten Emulsionen „Spezial" und „Reproduktion", die uns (auf Spiegelglasplatten 20×20 cm² maschinell gegossen) in großzügigster Weise zur Verfügung gestellt wurden.

Spezial (Abs. = 20 Proz.)				
Anzahl eingestrahlter $h \cdot \nu$ (cm^{-2})	mg *Ag* titriert (400 cm^{-2})	Anzahl *Ag*-Atome beob. (cm^{-2})	Anzahl *Ag*-Atome ber. (cm^{-2})	φ
0,39 · 10^{16}	0,05	0,07 · 10^{16}	0,08 · 10^{16}	0,88
0,41	0,05	0,07	0,08	0,88
0,68	0,09	0,13	0,14	0,93
0,90	0,13	0,18	0,18	1,01
0,99	0,13	0,18	0,20	0,92
1,76	0,24	0,36	0,34	0,99
2,30	0,32	0,45	0,46	0,98
3,00	0,39	0,55	0,60	0,92
6,00	0,67	0,94	1,20	0,79
8,00	0,76	1,07	1,60	0,71
8,80	0,84	1,18	1,76	0,67
9,30	0,90	1,26	1,86	0,68
13,00	0,93	1,51	2,60	0,50
14,00	0,99	1,39	2,80	0,50
14,80	1,06	1,48	2,76	0,50
16,00	1,04	1,45	3,20	0,45
20,70	1.18	1,65	4,14	0,40
22,50	1,23	1,72	4,50	0,38
36,00	1,41	1,96	7,20	0,27
43,00	1,44	2,02	8,60	0,24
48,00	1,54	2,15	9,60	0,23
49,50	1,51	2,13	9,90	0,22
180,00	2,22	3,10	36,00	0,09
250,00	2,57	3,58	50,00	0,07
500,00	4,33	6,05	100,00	0,06

Reproduktion (Abs. = 10 Proz.)				
Anzahl eingestrahlter $h \cdot \nu$ (cm^{-2})	mg *Ag* titriert (400 cm^{-2})	Anzahl *Ag*-Atome beob. (cm^{-2})	Anzahl *Ag*-Atome ber. (cm^{-2})	φ
0,85 · 10^{16}	0,05	0,07 · 10^{16}	0,085 · 10^{16}	0,82
0,95	0,06	0,08	0,095	0,88
1,80	0,14	0,20	0,18	1,08
2,80	0,21	0,30	0,28	1,06
3,40	0,20	0,28	0,34	0,83
4,70	0,26	0,37	0,47	0,76
5,50	0,31	0,46	0,55	0,79
6,40	0,35	0,50	0,64	0,78
9,20	0,48	0,67	0,92	0,73
11,40	0,51	0,71	1,14	0,62
22,50	0,61	0,85	2,25	0,38
30,00	0,70	0,98	3,00	0.33

entsprechenden Werte für Grün und Blau. Während für die Wellenlängen 546 und 490 $m\mu$ die berechnete Gelatineabsorption mit der gemessenen Plattenabsorption praktisch übereinstimmt, ergibt sich für 436, 405 und 365 $m\mu$ eine Differenz, die wir als die wahre Bromsilberabsorption ansehen.

Mit den so ermittelten Werten berechneten wir die Anzahl der bei verschieden langen Expositionszeiten mit definierten Farben bekannter Energie absorbierten Quanten und verglichen diese Werte mit der Anzahl der bei der Belichtung entstandenen und mit Hilfe unserer neuen analytischen Methode gemessenen Silberatome. Dabei ergab sich, daß für nicht zu lange Belichtungszeiten jedes absorbierte Quant ein Silberatom ausscheidet. Andere Rechenweisen zur Ermittelung der wahren Bromsilberabsorption, die a. a. O. diskutiert werden, führen praktisch zu dem gleichen Ergebnis.

Für lange Belichtungsdauer nimmt die Anzahl photolysierter Silberatome nicht mehr proportional mit der Zeit zu, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, sondern die Größe φ, das Verhältnis der *Ag*-Atomzahl zur Quantenzahl, nimmt bei beiden Emulsionen bei hohen Expositionen ab.

Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit einer Chlorsilberemulsion angestellt. Sie absorbiert ebenfalls innerhalb des ganzen sichtbaren Spektrums, zeigt jedoch erst von 390 $m\mu$ ab eine merkliche photographische Empfindlichkeit, wiederum entsprechend der Absorptionsfähigkeit einer Chlorsilberschmelze, die erst bei 390 $m\mu$ zu absorbieren beginnt. Wertet man die Absorptionsmessungen an den Chlorsilberplatten wiederum unter Berücksichtigung der Anwesenheit von Gelatine aus, so ergibt sich, daß die wahre Chlorsilberabsorption erst für 365 $m\mu$ meßbar wird. Legt man den hier gefundenen Wert von 20 Proz. für die Berechnung der Anzahl absorbierter Quanten zugrunde, so führt auch hier der Vergleich mit der Anzahl gebildeter Silberatome mit der zu erwartenden Genauigkeit zu dem Ergebnis, daß das Licht quantenhaft absorbiert wird. — Auch das blaue und violette Licht scheidet aus dem Chlorsilber metallisches Silber aus; man kann rückschließend die sehr wahrscheinlichen Werte berechnen, daß die Platte 436 $m\mu$ zu 0,3 Proz. und 405 $m\mu$ zu 1 Proz. absorbiert. In allen Fällen ist die Silbermenge für niedrige Belichtungszeiten der Exposition proportional; die Proportionalität hält beim Chlorsilber weiter an als beim Bromsilber.

Wie unsere früheren Versuche führt das neue experimentelle Material zu dem Schluß, daß das latente Bild der photographischen Platte aus metallischem Silber besteht. Die früheren rohen Versuche sind damit, an Hand der verbesserten Methodik, bestätigt und die Einwände Weigerts[1]) widerlegt.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 499, 1921.

Diskussion.

Herr Franck: Man kann aus diesen schönen Untersuchungen auch schließen, daß die Gelatine kein Sensibilisator ist. Sind schon Versuche gemacht, welche Bedingungen für den Kontakt zwischen der absorbierenden Substanz und der lichtempfindlichen erfüllt sein müssen, damit eine Sensibilisierung stattfindet?

Herr Eggert u. Noddack: Nein; eine Arbeit über diesen Gegenstand ist im Gange.

Herr Pringsheim: Ich möchte darauf hinweisen, daß, wenn die spektrale Reinigung durch Mehrfachzerlegung nicht sehr weit getrieben wird, die sehr kleinen photochemischen Wirkungen von langwelligen Linien (etwa am Chlorsilber) mit großer Wahrscheinlichkeit den Verunreinigungen des Spektrums durch ultraviolettes Licht zu erklären sein dürfte.

Herr Eggert u. Noddack: Nach unseren Versuchen trifft diese Vermutung hier nicht zu. Denn aus der Silberausbeute bei 436 und 405 $m\mu$ berechnet sich ein Gehalt dieser Lichtarten an beigemengtem Ultraviolett, der nach dem Spektrogramm des verwendeten Lichtes sicher nicht vorhanden ist.

Herr Uspenski: Aus den beiden vorliegenden Vorträgen sehen wir, daß das Bild der Prozesse in der photographischen Platte zurzeit in beträchtlichem Maße klar ist. Es scheint mir für die weiteren Fortschritte auf diesem Gebiete nicht ohne Bedeutung zu sein, die Methode der Strukturbestimmung mit Hilfe von Röntgenstrahlen zur Untersuchung der Strukturänderungen in der photographischen Platte anzuwenden.

BESPRECHUNGEN.

Leo Grätz, Die Physik. I. Band: Die Naturwissenschaften und ihre Anwendungen. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. gr. 8°. XII u. 582 S. mit 395 teils farbigen Abbildungen im Text und mit 12 farbigen und schwarzen Tafeln. Berlin u. Leipzig, Walter de Gruyter & Co. (vorm. G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung). 1923. Gz. M. 16.—.

Diese Physik liegt in der zweiten Auflage vor, ein Zeichen, daß sie Anklang gefunden hat; die Aufgabe, die sie sich stellt, den Nichfachmann in dieses Gebiet einzuführen, ist glatt gelöst. Die Auswahl und Anordnung des Stoffes sind für den Zweck dieses Werkes gut gelungen, die Darstellung, etwas im Erzählerton gehalten, ist klar. Im Hinblick auf die modernen Probleme (Atomtheorie usw.) scheint diese Auflage gegenüber der ersten erweitert zu sein, sie hat sich, soweit es in ihrem Rahmen geht, den Fortschritten der Wissenschaft angepaßt. Die Hydrodynamik und die Aerodynamik erforderten nach unseren heutigen Kenntnissen und technischen Fortschritten wohl eine etwas modernere Behandlung; ebenso würde das Buch nach Ansicht des Besprechers durch eine geschlossenere Darstellung der Schwingungslehre, in der das Gemeinsame der mechanischen, der akustischen, optischen und elektrischen Schwingungen von einem höheren Gesichtspunkt betrachtet wären, nur gewinnen. Da von der ersten Auflage dieses Buches schon eine ausführliche Besprechung in dieser Zeitschrift vorliegt (1918. S. 103), ist es nicht angebracht, auf den Inhalt näher einzugehen. Man kann diesem Urteil nur beipflichten bis auf einen Punkt: die Abbildungen.

Die Abbildungen, soweit sie über das Schema hinausgehen, sind eines modernen Werkes unwürdig, sehr im Gegensatz zu der sonst guten Ausstattung des Buches. Sie machen den Eindruck, als ob sie einem Lehrbuch der Physik vor 50 Jahren entnommen wären. Man kann sich des Urteils nicht enthalten, daß sie teilweise sogar falsch und irreführend sind. Ich möchte nur ein paar krasse Beispiele herausgreifen, die unmöglichen Achromaten, die für das Schema des Fernrohres als Objektive dienen, und die Tafel, die die Entladung durch ein Geißlerrohr darstellt. Diese regelmäßigen blauen und roten Kämme im Innern des Rohres werden ausdrücklich als „typische Erscheinung der elektrischen Entladung in Geißlerröhren" bezeichnet. Daß dieses Bild dem Leser auch nicht die geringste Vorstellung von den wirklichen Vorgängen gibt und daher zum wenigsten überflüssig ist, liegt auf der Hand. Dasselbe kann man von einer großen Zahl der Tafeln sagen. Fast allen Abbildungen haftet etwas Ungeschicktes an. Als Beispiele nenne ich nur die Darstellungen der einfachen Maschinen mit ihren eigenartigen Größenverhältnissen zwischen Last und den bewegenden Menschen oder Tieren, das in der Manege galoppierende Pferd, die Kundtschen Staubfiguren, die Abbildung über die Ablenkung der Magnetnadel, die Durchleuchtung der Hand mit Röntgenstrahlen. Die Ausführung dieser Bilder hat in den verkehrten Händen gelegen. Aber es sind auch einige gute Abbildungen in dem Buche. Das sind die Photographien, deren Wiedergabe freilich oft zu wünschen übrig läßt, und die Klischees, die von Fabriken stammen. Als Entschuldigung mag dienen, daß durch viele Abbildungen der Preis eines Buches unverhältnismäßig stark verteuert wird, und daß dieses vermieden werden sollte; dieses darf aber nicht bis zu einer derartigen Vernachlässigung der Abbildungen führen. Sicher hätte sich noch eine Anzahl von Werkstätten gefunden, die für ein solches Werk gern Klischees zur Verfügung gestellt und damit die Abbildungen auf ein höheres Niveau gehoben hätte.

Homann.

Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften Bd. 5 (Physik), herausgegeben von A. Sommerfeld. 1. Teil. 8°. XX u. 1112 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1923. Gz. M. 18.75.

Die Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften ragt in unsere sturmzerrissene Zeit wie ein Koloß aus einer vergangenen Periode hinein. Geboren kurz vor der Jahrhundertwende aus dem stolzen Streben, sich Rechenschaft über den gesicherten Schatz an mathematischer Forschung zu geben; durch F. Kleins umfassenden Geist und organisatorische Tatkraft auf die breiteste Basis gestellt; getragen vom Bewußtsein der Mitarbeiter, eine ehrenvolle Mühe auf sich genommen zu haben, die höchste Anspannung verlangt — so wurde in langjähriger Arbeit die Enzyklopädie ein monumentum aere perennius, dem bisher kein Gegenstück entstanden ist. Nur ein Geist, dessen Urteil durch ganz unsachliche Einstellung getrübt ist, konnte bei jenen, die als die ersten und einzigen eine Übersetzung veranstalteten, nach dem Krieg den Wert der Enzyklopädie herabzusetzen wagen.

Die mathematische Behandlung der Physik bildet den Gegenstand von Band V, der selbst in 3 Teile unterteilt ist. Von diesen ist der erste V, 1 vor kurzem abgeschlossen, bei V, 2 steht der Abschluß bevor, während an V, 3 noch geschrieben wird. Bei der langen Bearbeitungsdauer von fast einem Vierteljahrhundert ist nicht zu verlangen, daß der Physikband ein geschlossenes Ganze bildet. Er zerfällt vielmehr in Einheiten, die einzelnen Artikel, die bald nach ihrer Fertigstellung erschienen sind und deren jeder zur Zeit seines Abschlusses den modernen Stand der Forschung darstellte. Orientiert man sich heute in dem fertigen Band der Enzyklopädie über ein Gebiet, so ist es sehr notwendig, sich zunächst das am Ende jedes Artikels angegebene Abschlußdatum zu vergegenwärtigen. Um ein krasses Beispiel herauszugreifen: der Artikel Bryan, Thermodynamik, kennt den Nernstschen Wärmesatz noch nicht (abgeschlossen Januar 1903!) — dieser wurde notgedrungen in den letzten Artikel: Herzfeld, Physikalische und Elektrochemie (Ende 1920) aufgenommen. Es wäre leicht, bei jedem der älteren Artikel eine große Reihe von wichtigen Ergebnissen und Untersuchungen anzuführen, die nicht fehlen dürften, wenn das heutige Bild der mathematisch-physikalischen Forschung festgehalten werden sollte. Aber es wäre ungerecht und unfruchtbar, diese negative Kritik in den Vordergrund zu schieben und nicht vielmehr anzuerkennen, von welchem Werte uns auch heute trotz dieses offenbaren Mangels die ungeheure in die Enzyklopädie gesteckte Arbeit ist. Denn tatsächlich liegen die Verhältnisse so, daß der Enzyklopädieband V das einzige umfassende Handbuch der theoretischen Physik ist. Hieraus allein geht der Einfluß hervor, den die Enzyklopädie auf die Forschung ausgeübt hat und noch ausübt. Die Betonung des mathematischen Interesses am Gegenstand fördert die Systematik und Klarheit der Darstellung und hat vielfach den zusammenfassenden Gesichtspunkt gegeben, von dem aus sich verschiedenartige physikalische Erscheinungen gemeinsam behandeln ließen. Vom Standpunkt des Physikers aus wird man sich mit der Darstellung in der Enzyklopädie prinzipiell nicht begnügen dürfen, auch wenn sie etwa durch Ergänzungsbände bis auf den heutigen Stand der Forschung weitergeführt werden sollte (was öfter vorgeschlagen worden ist, aber wohl schon aus technischen Gründen wird unterbleiben müssen). Ein für den Physiker bestimmtes Handbuch der theoretischen Physik sollte sich nicht auf mathematische Physik beschränken, sondern auch diejenigen theoretischen Gedankengänge pflegen, an denen das mathematische Interesse gering, das physikalische dafür häufig besonders groß ist — beispielsweise Spekulationen über die Ursachen von empirisch ermittelten Beziehungen zwischen verschiedenen Konstanten, wie sie der mathematischen Durchführung einer Theorie meist vorangehen.

Es ist zu hoffen, daß einmal ein ausführliches Handbuch der theoretischen Physik entstehen möge, das sich von den bisherigen Handbüchern der Physik (Winkelmann, Müller-Pouillet usw.) durch straffere mathematische Zusammenfassung des Stoffes und stärkere Berücksichtigung der mathematischen Methoden und Gedanken unterscheide — hierin geleitet durch das Vorbild der Enzyklopädie —, das aber auch zur Schulung des physikalischen Gedankens beiträgt und den Stoff nicht nach der mehr oder weniger großen Vollendung der mathematischen Durchführung auswählt. Die Vorarbeit, die durch die Enzyklopädie einer solchen Darstellung geleistet worden ist, kann nicht dankbar genug anerkannt werden und wird vielleicht dazu dienen, die Bearbeitungszeit eines solchen Handbuches auf wenige Jahre abzukürzen, so daß es ein Momentbild der physikalischen Forschung widergibt. Bis dieser Wunsch in Erfüllung geht, wird die Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften auch zugleich die wertvollste Enzyklopädie der theoretischen Physik in sich enthalten.

Der vorliegende Band V, 1 enthält die folgenden Artikel (in Klammern die Abschlußzeiten):

Einleitende Artikel.

I. Runge, Maß und Messen (1902);
II. Zenneck, Gravitation (1901),

Thermodynamik.

III. Bryan, Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik (1903);
IV. Hobson-Diesselhorst, Wärmeleitung (1904);
V. Schröter-Prandtl, Technische Thermodynamik (1905);

Molekularphysik.

VI. Hinrichsen-Mamlock-Study, Chemische Atomistik (1905);
VII. Liebisch-Schoenflies-Mügge, Kristallographie (1905);
VIII. Boltzmann-Nabl, Kinetische Theorie der Materie (1905);
IX. Minkowski, Kapillarität (1906);
X. Kamerlingh-Onnes-Keesom, Die Zustandsgleichung (1911);
XI. Herzfeld, Physikalische und Elektrochemie (1920).

Die Mehrzahl der früheren Artikel ist rein referierend, ohne daß die Persönlichkeit der Verfasser sich anders als in der Klarheit der Darstellung klassischer oder sonstiger fremder Arbeiten kundtut. Der Gedanke eines sorgfältigen und übersichtlichen Referats hat wohl allgemein in der ersten Zeit der Enzyklopädiearbeit den Referenten vorgeschwebt. Später tritt in steigendem Maße eigne Forschungsarbeit des Bearbeiters hinzu: man denke an Ehrenfests Bericht über statistische Mechanik, an H. A. Lorentzs Bearbeitung der Elektronentheorie, an M. Borns soeben als Abschluß von V, 3 erschienenen Artikel über Theorie der Kristallgitter, sowie im vorliegenden V, 1 an den Bericht von Kamerlingh-Onnes und Keesom über die Zustandsgleichung — Arbeiten, die über den Rahmen wissenschaftlicher Berichterstattung weit hinausgreifend als wichtige Forschungsarbeiten erschienen. Es ist einer der schönsten Erfolge der Redaktion durch F. Klein und seinen Stab (für Band V A. Sommerfeld), daß trotz aller Redaktionsdisziplin das Einsetzen der ganzen Forscherpersönlichkeit den Mitarbeitern erleichtert und nahegelegt wurde. Auch

dort, wo so durchgreifend neue Darstellungen, wie in den angeführten Beispielen, nicht möglich waren, haben die Referate der späteren Zeit an die Bearbeiter höhere Anforderungen gestellt, als die zuerst in Angriff genommenen, mehr klassisch abgeschlossenen Gebiete. Die Scheidung in Wesentliches und Unwesentliches, sowie die Durchführung mathematischer Gesichtspunkte auch in den nicht eigens dazu ausgesuchten Fällen bereiten um so größere Schwierigkeiten, je weiter sich das Gebiet von den bereits in vielen Darstellungen und Vorlesungen „abgesetzten" klassischen Erkenntnissen entfernt. Dies gilt insbesondere für das Schlußreferat von V, 1, den neu erschienenen Artikel Herzfeld, Physikal. Chemie; trotz des Umfanges der Materie und der verhältnismäßig geringen systematischen Durcharbeitung (im Vergleich z. B. zu Mechanik, Optik, Maxwellscher Theorie) ist es dem Bearbeiter gelungen, auf den 150 Seiten seines Berichtes die überwiegende Mehrzahl der Anwendungen der thermodynamisch-chemischen Überlegungen zu schildern und die Ansatzpunkte für die mathematische Behandlung klar herauszuarbeiten. Eine besonders erfreuliche persönliche Note erhält der Bericht dadurch, daß Herzfeld, gestützt auf eine Reihe eigner früherer Untersuchungen, nach Möglichkeit die statistische Erklärungsweise der physikalisch-chemischen Gesetze neben ihre klassisch-thermodynamische Berechnung treten läßt. Insofern ist dieser Artikel zugleich eine erwünschte Weiterführung der Artikel Bryan sowie Boltzmann-Nabl, die 18 bzw. 14 Jahre vor ihm erschienen sind.

P. P. Ewald-Stuttgart.

E. H. Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum. 8°. XVIII u. 366 S. Mit 27 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel. 1923. Gz. M. 5.—.

Das anorganisch-chemische Praktikum von Riesenfeld kann dem Anfänger als gute Anleitung für sein chemisches Studium dienen. Der Verfasser legt besonders Wert darauf, ihm in kurzen Worten die ersten wichtigen Grundbegriffe der analytischen und präparativen Methoden der anorganischen Chemie beizubringen. Besonders gut ist, daß die theoretischen Grundlagen immer an praktischen Beispielen erläutert werden. Ganz allmählich wird der Anfänger in die verschiedenen Reaktionen der Kationen und Anionen eingeführt. Die Neuauflage bringt eine Fülle von Neuerungen den Fortschritten der Chemie entsprechend. Es ist naturlich unmöglich, alle Einzelheiten hier aufzuzählen und nur einige Beispiele können als Beweis dienen. Besonders der theoretische Teil ist erweitert. Er enthält z. B. eine kurze Darstellung vom Bau der Atome nach der Bohrschen Vorstellung, und macht so den Anfänger gleich mit den neueren Forschungen bekannt und der Wichtigkeit, die das periodische System für die Chemie hat. Ferner sind neu hinzugekommen Abschnitte über homöopolare und heteropolare Bindungen und Konstitutionsformeln. Zuletzt mögen noch die zahlreichen Abbildungen der Kristalle erwähnt werden, die es dem Chemiker leicht machen, auf mikrochemischem Wege die Stoffe zu erkennen.

Rühmlich ist die Ausstattung des Buches. Das Papier ist gut und der Druck wird den erhöhten Anforderungen, die gerade die chemischen Formeln an Deutlichkeit stellen, voll gerecht.

Seeger.

Tagesereignisse.

Tauschstelle für wissenschaftliche Literatur.

Die ungeheure Steigerung der Bücherpreise macht es dem Forscher heute unmöglich, sich die für seine Arbeiten nötige Literatur zu beschaffen. Vielfach wird der Weg eingeschlagen, beim Antiquar Bücher, die man nicht mehr benötigt, für solche, die man erwerben will, in Zahlung zu geben. Nur wenige Buchhändler lassen sich heute noch auf ein derartiges Tauschverfahren ein, und wenn sie es tun, ist es mit großen Verlusten für den Bücherkäufer verbunden.

Auf Anregung des Unterzeichneten soll daher der Versuch gemacht werden, einen direkten Tausch wissenschaftlicher Werke zu ermöglichen. Der Generaldirektor der Preußischen Staatsbibliothek, Herr Geheimrat Milkau, hat in liebenswürdigster Weise zwei Räume nebst Einrichtung im Bibliotheksgebäude zur Verfügung gestellt, so daß eine

„Tauschstelle für wissenschaftliche Literatur"

eröffnet werden konnte.

Der Tauschverkehr ist auf heute noch brauchbare Werke der ernsthaften wissenschaftlichen Literatur beschränkt. Bücher der schönen Literatur können nur angenommen werden, wenn sie vor 1800 zum ersten Male erschienen sind.

Der Einlieferer eines Buches erhält einen auf Grundpreis (Friedenspreis) lautenden Gutschein. Für vollwertige Bücher wird der Gutschein in der Höhe des Ladenpreises (in Grundzahl oder Friedenspreis) ausgestellt. Bei veralteten Auflagen oder bei sehr schlechtem Erhaltungszustand werden entsprechende Abschläge gemacht. Die Schätzung erfolgt durch wissenschaftliche Beamte.

Für den Gutschein kann der Einlieferer zu beliebiger Zeit andere Bücher des Lagers erwerben, deren Grundpreis den Wert des Gutscheines nicht übersteigt. Erwerbung gegen Barzahlung ist ausgeschlossen. Bei Einkauf unter dem Wert des Gutscheines wird für die Differenz der Beträge ein neuer Gutschein ausgestellt. Da alle Tätigkeit an der Tauschstelle ehrenamtlich ist, werden Gebühren nicht erhoben.

Die Einrichtung der „Tauschstelle für wissenschaftliche Literatur" entspricht einem Bedürfnis weiter Kreise. Es liegt im Interesse eines jeden wissenschaftlichen Arbeiters, ihre Tätigkeit möglichst fruchtbar zu gestalten. Das kann nur geschehen, wenn alle entbehrlichen Bücher (Literatur nicht mehr bearbeiteter Wissensgebiete, erledigte Rezensionsexemplare usw.) umgehend der Tauschstelle gegen Gutschein zur Verfügung gestellt werden. Auf diese Weise dürfte ein Lager zustandekommen, welches viele unbenutzte Schätze privater Bibliotheken wieder fruchtbringender Arbeit zuzuführen vermag.

Die Tauschstelle befindet sich in der Preußischen Staatsbibliothek, Eingang Charlottenstr. 39 (beim Pförtner klingeln).

Sie ist geöffnet: Sonnabend, 4—7 Uhr nachmittag.

Dr. Victor Engelhardt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. A. Fraenkel für Elektrotechnik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Friedrich Levi zum nichtplanmäßigen a. o. Professor der Mathematik ebenda.

Gestorben: Der frühere Abteilungsvorstand der Deutschen Sternwarte in Hamburg Professor Dr. Ernst Hermann, der ord. Professor der Seismologie an der Universität Tokio Dr. Fusakichi Omori.

Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

An die Leser der

Physikalischen Zeitschrift

und des

Jahrbuchs der Radioaktivität und Elektronik

Mit dem neuen Jahrgang 1924 werden beide Zeitschriften unter Beibehaltung ihrer bisherigen Titel vereinigt. Wir hoffen durch diese Verschmelzung einen schon längst geäußerten Wunsch zu erfüllen und erreichen zugleich eine wesentliche Verringerung des Bezugspreises.

Die Physikalische Zeitschrift in dieser erweiterten Form wird ebenfalls in 24 Heften im bisherigen Format herausgegeben von

Prof. Dr. P. Debye Zürich **Prof. Dr. Fr. Harms** Würzburg **Prof. Dr. R. Seeliger** Greifswald

Manuskripte und Zuschriften sind an Professor Dr. Fr. Harms, Würzburg, Bismarckstraße 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Professor Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstraße 43, führt.

Die Abnehmer, die bis jetzt nur das Jahrbuch bezogen haben, bitten wir, ihre Bestellung auf die vereinigten Zeitschriften baldigst aufzugeben, damit die Zustellung nicht verzögert wird.

Bezugsbedingungen:

Während der Jahrespreis der Physikalischen Zeitschrift bisher 30 Goldmark und der des Jahrbuchs 25 Goldmark betrug, ist er für die vereinigten Blätter trotz des wesentlich vergrößerten Umfangs (jährlich etwa 100 Druckbogen), vom 1. Januar 1924 an, auf

vierzig Goldmark

festgesetzt.

Die Herausgeber und der Verlag S. Hirzel.



PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 23/24. 1./15. Dezember 1923. Redaktionsschluß für No. 2 am 5. Januar 1924. 24. Jahrgang.

INHALT:

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Theorie der Verstärkungs- und Bindezahl.

Von H. Hermann.

Verstärkungszahl ist beim Voltaschen Kondensatorelektroskop das Verhältnis des, nach Vollendung der bekannten Handhabung, beobachteten Potentials zu demjenigen der Spannungsquelle. Die vorhandenen Theorien des Vorgangs sind von Ruoß (Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **22**, 345—353, 1909) einer Kritik unterzogen worden, welche in einem Punkt an die unrichtige Adresse gerichtet und in ihren Hauptgedanken einer experimentellen und theoretischen Erweiterung zu voller Allgemeinheit fähig ist. Diese Hauptgedanken werden dabei bestätigt, so daß die Ruoßsche Arbeit als wesentlicher Fortschritt in der Aufhellung der besprochenen Vorgänge anzuerkennen ist.

1. Absolute Verstärkungszahl.

Hierunter versteht Ruoß das Verhältnis der Kollektorkapazität bei geerdetem Kondensator zur Kapazität des freigelegten Kollektors. Ruoß glaubt dieses Verhältnis in der Theorie von Noack (Beiträge zur Didaktik und Philosophie der Naturwiss. **2**, Heft 1) verwendet zu finden; Noack lehnt es jedoch im ersten Satz seines Abschnitts „Verstärkungszahl" als praktisch sinnlos ab. Verwendet ist es dagegen in der Darstellung in Müller-Pouillet (10. A., IV, S. 322) und wird dort potentialtheoretisch in die Formel $\pi r : 8d$ gebracht (r Plattenhalbmesser, d Plattenabstand). Das verstärkte Potential der nicht fest am Elektroskop gedachten Kollektorplatte soll nach dieser Darstellung dem Elektroskop als Grenzpotential bei hinreichend zahlreichen Übertragungen aufgedrückt werden. Hierbei ist übersehen, daß das Potential der freien Platte bei Annäherung an das Elektroskop, und ebenso das Potential des letzteren, jedoch nicht im gleichen Verhältnis, anders wird. Das Verfolgen dieser Änderungen führt auf dieselben Ansätze, wie sie in den nächsten Abschnitten aufgestellt werden.

2. Praktische Verstärkungszahl; Kolbesche Bindezahl.

Noack definiert als Verstärkungszahl das Verhältnis der Kapazitäten: Geerdeter Kondensator mit Elektrometer zu Kollektor mit Elektrometer. Diese Definition möge „praktisch" heißen: auf sie sind die Ruoßschen Darlegungen über die absolute zu übertragen. Sie soll weiterhin noch verallgemeinert gebraucht werden, indem auch für den kondensierenden Konduktor Verbindung mit einem Elektrometer zugelassen wird. Die Theorie der praktischen Verstärkungszahl wurde nach Ruoß zuerst von Kolbe (Einf. in die Elektrizitätslehre und Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **20**, 290; übrigens dürfte Volta selbst ähnliche Vorstellungen benutzt haben) mit Hilfe des Begriffs der Bindezahl x einer vorpotentialtheoretischen Elektrizitätslehre dargestellt, wobei die Verstärkungszahl v die Formel $v = 1 : (1 - x)$ erhält. Noack hat sich dieser Darstellung angeschlossen und eine experimentelle Probe auf die Richtigkeit der Theorie angegeben. Ruoß weist an einem andern Verteilungsfall nach, daß die dieser Probe als Voraussetzung unterlegte Gleichung:

Gesamtladung = Freie + gebundene Ladung,

nicht allgemein gültig ist.

Dennoch empfiehlt es sich, die Bindezahl nach Kolbes Definition allgemein beizubehalten,

da sie als Reihenexponent der Potentialfolgen alternierender Entladungen ausnahmslos gilt, wie im Folgenden gezeigt wird. Ihre Verknüpfung mit v durch die angegebene Gleichung ist alsdann an Bedingungen geknüpft, die sich allgemein angeben und in besonderer Weise auch leicht verwirklichen lassen.

3. Allgemeine Verstärkungszahl im Sinne der relativen nach Ruoß.

Die in Betracht kommenden Stellungen der Konduktoren I (zu welchem die Kollektorplatte gehört) und II (zu welchem die Kondensatorplatte gehört) seien dadurch unterschieden, daß hier Spannungs- und Verteilungsvorzahlen p_{ik} und q_{ik} mit verschiedenen Alphabeten gekennzeichnet werden: $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$ außer gegenseitiger Einwirkung; p, q isoliert genähert; $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{Q}$ II geerdet; P, Q I geerdet. Dann sind die erforderlichen Versuche in doppelter Darstellung durch Potentiale V und Ladungen E in folgenden 24 Gleichungen enthalten:

I geladen

$V_1 = \mathfrak{p}_{11} E_1 \quad E_1 = \mathfrak{q}_{11} V_1 \quad V_2 = 0 \quad E_2 = 0$

II genähert

$V_1' = p_{11} E_1 \quad E_1 = q_{11} V_1' + q_{21} V_2' \quad V_2' = p_{12} E_1 \quad 0 = q_{12} V_1' + q_{22} V_2'$

II geerdet

$V_1'' = \mathfrak{P}_{11} E_1 + \mathfrak{P}_{21} E_2 \quad E_1 = \mathfrak{Q}_{11} V_1'' \quad 0 = \mathfrak{P}_{12} E_1 + \mathfrak{P}_{22} E_2 \quad E_2 = \mathfrak{Q}_{12} V_1''$

I geerdet

$0 = P_{11} E_1' + P_{21} E_2' \quad E_1' = Q_{21} V_2'' \quad V_2'' = P_{12} E_1' + P_{22} E_2' \quad E_2' = Q_{22} V_2''$

II entfernt

$V_1''' = \mathfrak{p}_{11} E_1' \quad E_1' = \mathfrak{q}_{11} V_1''' \quad V_2''' = \mathfrak{p}_{22} E_2' \quad E_2' = \mathfrak{q}_{22} V_2'''$

II entladen und genähert

$V_1^{IV} = p_{11} E_1' \quad E_1' = q_{11} V_1^{IV} + q_{21} V_2^{IV} \quad V_2^{IV} = p_{12} E_1' \quad 0 = q_{21} V_1^{IV} + q_{22} V_2^{IV}$

Beobachtet man sämtliche Potentiale, indem man beide Konduktoren dauernd mit Elektrometern verbindet, so erhält man allgemein gültig

$$E_1' : E_1 = V''' : V_1 = x, \\ = V_1^{IV} : V_1', \\ = V_2^{IV} : V_2''.$$

Bei unvollkommener Isolierung wäre eine Gleichheit der drei Verhältnisse ein seltener Zufall; ihre Prüfung kann daher als Stützenverlustprobe dienen. Bei Anwendung der schwach gedämpften Braunschen Elektrometer ist die Probe nicht leicht zu erfüllen. Sie gelang mit Noackschem Kondensator und zwei Braunschen Instrumenten empfindlichster Art, nachdem die Bernsteinoberflächen mit Dampf abgeblasen, mit warmer Leinwand abgerieben, mit elektrischer Wintersonne (deren offener Glühkörper die Luft stark ionisiert, vermutlich wegen Kalkgehalts im Schamottekern) entladen und erwärmt waren; der Isolierwiderstand der oberen, dem Verstauben schneller unterworfenen Platte samt Elektrometer ergab sich nachher zu 500 Billionen Ω; derjenige der untern mit ihrem Elektrometer war am Vorabend zu 1000 Billionen Ω gefunden worden. Der Plattenabstand war 4 mm bei 8 cm Halbmesser; die Potentiale

II		728	0	— 267	— 717	359	Volt
I	1510	1010	500	0	750	505	„

Die drei Bestimmungen der Bindezahl ergeben 0,496; 0,500; 0,493; die Messungsreihe ist somit für Nachprüfung der Theorie bis 1 Proz. Unsicherheit geeignet.

Noacks Probe zeigt sofort, daß seine praktische Verstärkungszahl $1510:500 = 3{,}02$ hier von $1:(1-x) = 2{,}01$ verschieden ist. Dagegen bestätigt sich die größere Allgemeinheit der Ruoßschen Überlegungen, für welche die entsprechende Probe $V_1' - V_1'' - V_1^{IV}$ statt Null 5 Volt; also 1 Proz. Fehler ergibt. Die Ruoßsche Verstärkungszahl $1010:500 = 2{,}02$ ist also eine allgemeine, welche als $1:(1-x)$ berechnet werden kann, auch wenn 2 Elektrometer verwendet werden. (Die absolute Verstärkungszahl wäre hier 7,8.)

Läßt man das Elektrometer bei II fort, so werden beide Proben etwa gleich brauchbar. Noack hat in drei mitgeteilten Beispielen für $V_1 - V_1'' - V_1'''$ je etwa 2 Proz. von V_1 gefunden. Mit Braunschem Elektrometer fand ich für Unterrichtszwecke, mit nicht so vollkommener Isolierung wie oben, vor längerer Zeit

	Wintertag, mit Warmluftbläser			Winternacht, ohne Heizung		
Probe nach Noack	1400—1405	1525—1445	1500—1465	1360—1360	1500—1470	1505—1475
Fehler	— 3 Proz.	5 Proz.	1 Proz.	0	2 Proz.	2 Proz.
Probe nach Ruoß' Art	1300—1355	1440—1405	1435—1415	1350—1295	1440—1420	1445—1430
Fehler	— 3 Proz.	2 1/2 Proz.	1 1/2 Proz.	4 Proz.	1 1/2 Proz.	1 Proz.

Die theoretische Bedingung für eine solche Übereinstimmung ist nach Ruoß' Überlegung eine unendlich dünne Kondensatorplatte. Die Messungen zeigen, daß die Noackschen Platten diese Forderung bis auf etwa 2 Proz. erfüllen. Die Ruoßsche Ableitung ist jedoch für die hier benutzte Anordnung zu eng.

Zwischen den Potential- und Influenzkoeffizienten der obigen Gleichungen bestehen die Beziehungen

$$p_{11} q_{12} + p_{12} q_{12} = 0; \quad p_{11} q_{11} + p_{12} q_{12} = 1,$$

woraus folgt

$$p_{11} = \frac{q_{12}}{q_{22} q_{11} - q_{12}^2},$$

$$P_{11} Q_{21} + P_{21} Q_{12} = 0; \quad P_{22} Q_{22} + P_{12} Q_{21} = 1,$$

$$\mathfrak{P}_{22} \mathfrak{Q}_{12} + \mathfrak{P}_{12} \mathfrak{Q}_{11} = 0; \quad \mathfrak{P}_{11} \mathfrak{Q}_{11} + \mathfrak{P}_{21} \mathfrak{Q}_{12} = 1,$$

woraus folgt

$$\mathfrak{Q}_{11} = \frac{\mathfrak{P}_{22}}{\mathfrak{P}_{22} \mathfrak{P}_{11} - \mathfrak{P}_{12}^2}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen findet man für Bindezahl x und Verstärkungszahl v im allgemeinsten Fall

$$x = \frac{E_1'}{E_1} = \frac{Q_{21} E_2}{Q_{22} E_1} = \frac{Q_{21}}{Q_{22}} \mathfrak{P}_{11} : \left(\frac{1}{\mathfrak{Q}_{12}} - \mathfrak{P}_{12}\right)$$

$$= \frac{Q_{21}}{Q_{22}} \frac{\mathfrak{Q}_{21}}{\mathfrak{Q}_{11}} = \frac{P_{21} \mathfrak{P}_{11}}{P_{11} \mathfrak{P}_{22}},$$

$$v = \frac{V_1'}{V_1''} = p_{11} \mathfrak{Q}_{11} = \frac{p_{11} \mathfrak{P}_{22}}{\mathfrak{P}_{22} \mathfrak{P}_{11} - \mathfrak{P}_{12}^2}$$

$$= \frac{p_{11}}{\mathfrak{P}_{11}} \frac{1}{1 - \mathfrak{P}_{12}^2 / \mathfrak{P}_{11} \mathfrak{P}_{22}} = \frac{\mathfrak{Q}_{11}}{q_{11}} \frac{1}{1 - q_{12}^2 / q_{11} / q_{22}}.$$

Die elementare Beziehung $v = 1 : (1 - x)$ ist somit richtig, wenn

$$1 - \frac{\mathfrak{Q}_{21}}{\mathfrak{Q}_{11}} \frac{Q_{21}}{Q_{22}} = \frac{q_{11}}{\mathfrak{Q}_{11}} \left(1 - \frac{q_{12}^2}{q_{11} q_{22}}\right).$$

Hierfür ist hinreichend, daß die gleichziffrigen Koeffizienten der drei vorkommenden Alphabete gleich sind, daß also die Erdungsleitungen (im Fall der beiden großen Alphabete) keine Kraftröhren auf sich ziehen. Dies ließe sich bei der beschriebenen Anordnung sehr vollkommen erreichen, indem man mit einem kurzen Auslader an langem isolierenden Stiel vom Gehäuse des entfernten Elektrometers nach seinem Knopf erdet.

Die genannte Bedingung ist jedoch aus folgendem Grunde nicht dringend. Ist sie nicht erfüllt, zieht also die Erdleitung Kraftröhren auf sich, die vorher an der Kondensatorplatte (bei $\mathfrak{P}, \mathfrak{Q}$) bzw. Kollektorplatte (bei P, Q) endigten, so wird $\mathfrak{Q}_{11} > q_{11}$, aber auch die Verhältnisse $\mathfrak{Q}_{21} : \mathfrak{Q}_{11}$ und $Q_{21} : Q_{22}$ wachsen; der Fehler der Gleichung $v = 1 : (1 - x)$ bleibt somit kleiner als die Fehlerursache, unter Umständen Null. In der Tat wurde bei obiger Versuchsreihe nicht in der angegebenen skrupulösen Weise geerdet.

Symmetrie ist für die Verwendbarkeit des Begriffs Bindezahl unwesentlich; soll sie aber für andere Zwecke geprüft werden, so kann man aus obiger Messungsreihe bilden

$$\frac{q_{11}}{q_{22}} \frac{Q_{22}}{\mathfrak{Q}_{11}} = \frac{V_1'' V_2'''}{V_1 V_2''},$$

was bei Symmetrie Eins ergeben müßte. Im obigen Beispiel erhält man 0,89. Dies beruht, außer auf dem ein wenig asymmetrischen Bau des Noackschen Kondensators, auf der Ungleichheit der beiden Elektrometer, von welchen das eine ein älteres Modell von $9^1/_2$ cm Kapazität, das andere ein neues von $8^1/_4$ cm Kapazität war.

Daß bei dünner Kondensatorplatte Noacks Probe keine großen Fehler ergeben kann, ersieht man folgendermaßen. Nach Obigem ist die Probe nach Ruoß' Art $V_1' - V_1'' - V_1^{IV} = 0$ stets nahe erfüllt, es wäre denn, daß für die Erdung ganz umfangreiche Leiter verwendet würden. Ist sie aber erfüllt, so ist die Bedingung für die Erfüllung der Noackschen Probe in derselben Messungsreihe

$$V_1 - V_1' = V_1''' - V_1^{IV}.$$

Bei unendlich dünner Kondensatorplatte werden beide Seiten dieser Gleichung Null; bei dünner Platte bleiben sie klein, noch kleiner somit der Unterschied der beiden Seiten; auch hier bleibt der Fehler kleiner als die Fehlerursache.

Tübingen, Oberrealschule, Oktober 1923.

(Eingegangen 16. Oktober 1923.)

Eine eigentümliche Beugungsinterferenz.

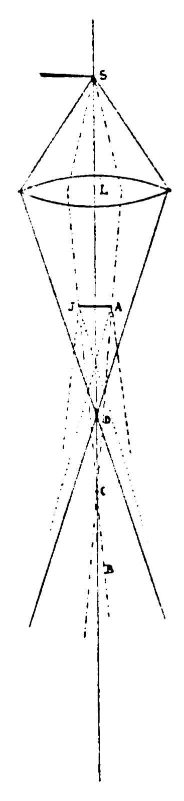
Von Karl Noack.

In der Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht **36**, 96ff., 1923 hat Herr Maey versucht, eine elementare Berechnung der von mir beschriebenen Interferenzfransen bei objektiver Abbildung des leuchtenden Schirmrandes zu geben[1]), die durch ihre elegante Einfachheit außerordentlich bestechend wirkt. Da mir aber seine Resultate in einzelnen Punkten mit den Tatsachen im Widerspruch zu stehen schienen, so habe ich versucht, die Erscheinung messend festzulegen und mit den Resultaten seiner Rechnung zu vergleichen. Es war mir aber infolge der unerschwinglichen Stromkosten

1) Diese Zeitschr. **23**, 288, 1922 und Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht **35**, 24, 1922.

leider nicht möglich, den ganzen Komplex von Erscheinungen, auf den sich Herrn Maeys Theorie bezieht, erschöpfend zu bearbeiten, ich mußte mich vielmehr auf den nächstliegenden Fall beschränken, den Herr Maey in § 2 seines Aufsatzes behandelt, wobei die Lupe möglichst scharf auf das objektive Bild des Schirmrandes eingestellt ist.

Es treten bei diesem Versuch meistens zwei wesentlich verschiedene Interferenzbilder auf, die einander überlagern und von denen bald das eine bald das andere vorherrscht; ich will sie zur besseren Unterscheidung als primäres und sekundäres Fransenbild bezeichnen.



Das primäre Fransenbild kommt nach Herrn Maeys Ansicht (a. a. O. S. 97) dadurch zustande, daß die Linse L von der leuchtenden Schirmkante S nicht nur ein Bild liefert, sondern mehrere. (Die Figur ist Herrn Maeys Fig. 1 mit geringer Änderung.) Die Zentralstrahlen, die bei dem Versuch durch den Schirm JA ausgeschaltet sind, würden sich in B kreuzen, die an den Schirmrändern vorbeigehenden Strahlen schneiden sich in C, die vom Linsenrand herkommenden in D. „Zwischen C und D kreuzen sich also die beiden Wellensysteme der äußeren und inneren Beugung von S" und geben Anlaß zu einer Interferenzerscheinung wie beim Fresnelschen Spiegelversuch. Für die Streifenbreite Δ soll dann die Gleichung gelten $\Delta = \lambda \cdot \frac{AC}{AJ}$ (a. a. O. S. 97). In der Tat besteht aber bei dieser Auffassung kein innerer Zusammenhang zwischen Schirmbreite AJ und Fransenbreite Δ; Herr Maey will die Formel daher auch nur zur Berechnung eines oberen Grenzwertes gelten lassen.

Wir kennen eine Interferenzerscheinung, die nach Meslie[1]) in ähnlicher Weise zustande kommt, wenn zwei in der Achsenrichtung gegeneinander verschobene Linsenhälften zwei hintereinander liegende Bilder der Lichtquelle liefern. Aber in unserem Falle würden doch alle Punkte zwischen C und D als Mittelpunkte konvergenter Wellen aufzufassen sein und es ist nicht einleuchtend, wie durch diese eine so scharf definierte Interferenzerscheinung entstehen könnte.

Im Gegensatz zu dieser Unabhängigkeit der primären Fransen von den Maßen der abblendenden Schirme steht das sekundäre Fransenbild mit denselben in engstem Zusammenhang. Es verdankt seine Entstehung den beiden an den Schirmrändern A und J nach innen gebeugten Wellensystemen, die von der ersten Beugung an S her einen Phasenunterschied vom Betrag π haben, und ist durch die Gleichung

$$\Delta = \frac{\lambda \cdot q}{\delta}$$

hinreichend genau beschrieben. (q = Abstand der Lupe vom Schirmchen, δ = Breite des letzteren.)

Es muß auffallen, daß Herr Maey in seiner Abhandlung auch für die primären Fransen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der gemessenen Fransenbreite und der aus obiger Formel berechneten feststellt, allerdings unter dem erwähnten Vorbehalt. Allein es ist zu bedenken, daß bei den von ihm benutzten Streifenbreiten von 4 und mehr Millimeter die sekundären Fransen von derselben Größenordnung sind, wie die primären, und sich schwer oder gar nicht von ihnen unterscheiden lassen. Man muß daher behufs zuverlässiger Trennung beider schmalere Schirme anwenden, wie es bei den folgenden Messungen geschehen ist. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende.

Auf dem Nullpunkt der optischen Bank steht der regulierbare Spalt eines Spektroskopes, beleuchtet durch eine kleine Bogenlampe; in der Entfernung a steht die Linse von der Brennweite f, im Abstand b vom Nullpunkt die abblendenden Schirme. Als solche dienten kurze Stücke von Stricknadeln verschiedener Dicke und in einem Falle (Breite $\delta = 3{,}1$ mm) ein scharf-


1) Journ. de Phys. **2**, 205, 1893.

Tabelle I.

Primäre Fransen.

δ =	0,62 mm		1,05		1,46		1,92		3,1		○ d = 5,5		◇ d = 8,5	
Ordnungszahl	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ
1	3,0	1,50	2,8	1,40	2,7	1,35	2,6	1,30	2,4	1,20	2,3	1,15	2,1	1,05
2	5,8	1,40	5,4	1,30	5,3	1,20	4,9	1,15	4,7	1,15	4,4	1,05	4,0	0,95
3	8,5	1,35	7,9	1,25	7,4	1,05	7,0	1,05	6,8	1,05	6,6	1,10	5,8	0,90
4	11,1	1,30	9,9	1,00	9,8	1,20	9,4	1,20	9,0	1,10	8,4	0,90	7,6	0,90
5	13,6	1,25	12,1	1,10	12,1	1,15	11,6	1,10	11,0	1,00	10,3	0,95	9,4	0,90
6	16,0	1,20	14,3	1,10	14,2	1,05	13,5	0,95	13,0	0,95	12,1	0,90	11,0	0,80
7	18,2	1,10	16,5	1,10	16,2	1,00	15,5	1,00	15,1	1,05	13,7	0,80	12,8	0,90
8	20,5	1,15	18,7	1,10	18,0	0,90	17,7	1,10	17,1	1,00	15,4	0,85		
9	22,6	1,05	20,6	0,95	20,1	1,05	19,5	0,90	19,1	1,00	17,1	0,85		
10	24,6	1,00	22,4	0,90	22,2	1,05	21,4	0,95	21,0	0,95	18,7	0,80		

Tabelle II.

Sekundäre Fransen.

δ =	0,62 mm		1,05		1,46		1,92		3,1		○ δ = 5,5		◇ δ = 8,5	
Ordnungsnummer	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ	$2d$	Δ
1	14,5	7,25	8,4	4,20	6,3	3,15	4,6	2,30	3,2	1,60	9,2	4,6	4,8	2,4
2	36,5	11,00	21,5	6,55	15,7	4,70	11,6	3,50	7,5	2,15	14,2	2,5	9,0	2,1
3	58,5	11,00	35,5	7,00	2,56	4,95	18,9	3,65	12,5	2,50	18,8	2,3	12,8	1,9
4	80,0	10,75	48,5	6,50	35,7	5,05	26,6	3,85	17,0	2,25	23,0	2,1	15,8	1,5
5							34,1	3,75	21,5	2,25	26,6	1,8	18,6	1,4
6							41,5	3,70			30,0	1,7	20,8	1,1
7											33,2	1,6		
8											36,2	1,5		
9											39,0	1,4		
10											41,4	1,2		

randiger Streifen von schwarzem Papier, der straff über die kreisförmige Öffnung einer Blende gespannt war. Die Entfernungen a und b wurden meistens so gewählt, daß das Bild der lichtgebenden Öffnung ungefähr im Verhältnis 0,8 verkleinert war. Zur Ablesung diente eine Lupe mit Glasmikrometer von $^1/_{10}$ mm Strichabstand, deren Einstellebene den Abstand c vom Nullpunkt der Bank hatte; es ist also die Entfernung q des Fransenbildes von dem abblendenden Schirm $q = c - b$. Die beugende Messerschneide wurde bei jedem Versuch so eingestellt, daß ihr scharfes Bild mit der Teilung der Mikrometerlupe zusammenfiel; das ist weniger bequem, als es eine Verschiebung der Lupe sein würde, aber wegen der Vergleichbarkeit der Resultate vorzuziehen. Die Entfernung der Schneide vom Nullpunkt sei a'. Alle Messungen sowie auch die Scharfeinstellung des Schneidenbildes geschahen unter Vorschaltung eines roten Überfangglases ($\lambda = 650 \cdot 10^{-7}$ cm) vor die lichtgebende Öffnung.

Das Interferenzbild bei Anwendung solcher schmaler Schirmchen ist folgendes: Ein System scharfer enger Fransen, die sich um eine besonders dunkle Mittellinie (am Ort des scharfen Schneidenbildes vor erfolgter Abblendung) gruppieren und nach beiden Seiten rasch blasser werden, ist überlagert von breiten, weniger scharfen dunklen Streifen, die ebenfalls symmetrisch zu jener dunklen Mittellinie liegen[1]).

Die beiden obenstehenden Tabellen I und II enthalten die Resultate einer Anzahl an diesen Fransenbildern ausgeführter Messungen, die erste solche an den primären engen, die zweite an den sekundären, jene überlagernden Fransen. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Ausmessung beider Bilder bei einem und demselben Schirmchen stets unmittelbar hintereinander ohne jede Änderung der Aufstellung erfolgte. In den Kolonnen mit der Überschrift $2d$ sind die in Zehntelmillimeter gemessenen gegenseitigen Abstände der einzelnen seitlichen Fransen gleicher Ordnung voneinander angegeben, daneben die Fransenbreiten $\Delta = d_n - d_{n-1}$. Die beiden letzten Gruppen beziehen sich, wie aus der Überschrift hervorgeht, auf ein kreisförmiges

1) Es zeigt sich häufig bei diesen Messungen eine geringe Unsymmetrie der beiden Seiten des Bildes; sie ist verursacht durch Unsymmetrie der beiden Linsenhälften, denn sie wechselt die Seite beim Umlegen der Linse oder des Schirmrandes S.

Schirmchen von 5,5 mm Durchmesser, bzw. auf ein quadratisches mit wagerechter Diagonale von 8,5 mm. Die maßgebenden Entfernungen waren bei diesen Versuchen: $f = 9,22$ cm; $a = 20$ cm; $b = 37,1$ cm; $a' = 10,1$ cm; $c = 150$ cm; also $q = 112,9$ cm.

Es zeigt sich nun zunächst, daß die primären Fransen nicht äquidistant sind, daß vielmehr die Fransenbreite nach außen zuerst rasch, dann langsamer abnimmt. Das sieht man deutlicher, als durch Vergleichung der Streifenbreiten, die von den einzelnen Beobachtungsfehlern stärker beeinflußt werden, an den Quotienten $d_n : n$. Für den Schirm von 1,46 mm Breite haben diese z. B. die folgenden Werte:

1,35	1,32	1,23	1,22	1,21
1,18	1,16	1,13	1,12	1,11

Es ist bemerkenswert, daß es bisweilen gelingt, diese Fransen bis zu sehr hohen Gangunterschieden zu verfolgen, was in Anbetracht der wenig homogenen Lichtquelle überraschen muß. Als Beispiel diene Tabelle III, die Messungen des Fransenabstandes von der Mitte von 10 zu 10 Fransen bei Anwendung einer einfachen plankomplexen Linse von + 8 Dioptrien und einem Schirmchen von $\delta = 1,46$ mm Breite enthält. Sie reicht bis zu einem Gangunterschied von 30 λ; die Fransen waren noch weiter sichtbar, aber die geringe Lichtstärke erlaubte nicht, sie zu messen.

Tabelle III.

$\delta =$	1,46 mm	
Ordnungsnummer	d	d_n n
1	1,6	1,60
11	12,5	1,14
21	21,0	1,00
31	28,5	0,92
41	35,7	0,87
51	43,7	0,86
61	51,3	0,84

Weiter lehren die Zahlen der Tab. I, daß die von Herrn Maey im § 2 seines Aufsatzes herangezogene Formel

$$\Delta = \frac{\lambda \cdot q}{\delta}$$

selbst nicht als Grenzwert für die erste Streifenbreite anwendbar ist, denn die Fransenbreite d_1 ist nahezu unabhängig von der Breite δ des abblendenden Schirmes, wie eine Vergleichung der 5 ersten Werte in der ersten Zeile zeigt. Daß die Schirmbreite gleichwohl nicht ganz ohne Einfluß ist, geht aus der immerhin merklichen Abnahme der Δ-Werte mit wachsender Schirmbreite hervor. Prüft man die Formel etwa wieder an dem Schirmchen von 1,46 mm Breite, so kommt man zu der selbst für einen Grenzwert unannehmbaren Zahl $\lambda = 181 \cdot 10^{-7}$. Auf die Fransenbilder, die wir hinter kreisförmigen oder quadratischen Schirmchen mit wagerechter Diagonale erhalten, und von denen Herr Maey meint, daß besonders letzteres diese Fransen „gleichsam in Reinkultur" zeige (a. a. O. S. 98), ist die Formel von vornherein nicht anwendbar. Bei beiden ist übrigens die Abnahme der Fransenbreite ziemlich langsam, so daß die ersten Fransen wohl als äquidistant betrachtet werden können.

Im Gegensatz hierzu sind die sekundären Fransen hinter streifenförmigen Schirmchen, wie die Tabelle II zeigt, offenbar äquidistant und umgekehrt proportional mit der Breite δ des abblendenden Schirmes; sie haben ganz den Charakter der äquidistanten Innenfransen im Schatten eines schmalen Schirmes, der von einer parallelen Lichtlinie beleuchtet wird, nur mit dem Unterschied, daß sie sich um eine dunkle Mittellinie gruppieren, entsprechend dem Umstand, daß die beiden an der Schneide S erstmals gebeugten Wellen an den Rändern des abblendenden Schirmes schon mit einem Phasenunterschied π ankommen. Auch ist zu beachten, daß die Breite des Streifens erster Ordnung nur $^2/_3$ von der der folgenden Streifen ist. Daß die besonders dunkle Mittelfranse des primären Fransenbildes gleichzeitig den sekundären Fransen angehört, geht aus der Überlegung hervor, daß sie fehlen oder mindestens aufgehellt sein müßte, wenn das sekundäre Bild ein Helligkeitsmaximum als Mitte hätte. Wendet man auf diese sekundären Fransen die Formel

$$d = \frac{\lambda \cdot q}{\delta}$$

an, so findet man z. B. bei der 3. Versuchsreihe $\lambda = 633 \cdot 10^{-7}$.

Wie man aus den beiden letzten Gruppen der zweiten Tabelle sieht, treten auch hinter dem Kreisschirmchen und sogar hinter dem quadratischen sekundäre Fransen auf. Sie lassen sich nicht immer beobachten, sondern sind von besonders sorgfältiger Anordnung der einzelnen Teile abhängig und an gewisse Beleuchtungsverhältnisse gebunden, deren Besonderheit ich noch nicht mit Sicherheit habe feststellen können. Immerhin konnten sie öfter vollkommen einwandfrei messend verfolgt werden. Sie sind, wie man sieht, von anderer Art, als die Fransen hinter streifenförmigen Schirmen, denn ihre Breite nimmt nach außen rasch ab; sie erinnern in ihrer Anordnung stark an die Randfransen an der Schattengrenze einer geraden Schirm-

kante; ihr Auftreten ist in hohem Maße rätselhaft, denn es ist kaum anzunehmen, daß sie von den abblendenden Schirmen unmittelbar abhängig sind.

Ich hatte schon oben darauf hingewiesen, daß gegen eine Erklärung der primären Fransen lediglich aus der Interferenz der beiden an S gebeugten Wellensysteme Bedenken bestehen. Es kreuzen sich aber in dem Interferenzgebiet zwischen C und D nicht nur diese beiden Wellensysteme, sondern auch diejenigen der bei A und J zum zweitenmal und zwar nach innen gebeugten Strahlen. Es liegt nun nahe, zu untersuchen, welchen Einfluß diese letzteren auf die Erscheinung haben. Der Umstand, daß die beiden ursprünglichen Wellensysteme, die durch Beugung an der Schneide S entstanden sind, je eine Hälfte der Linse gesondert durchdringen, bietet ein Mittel, dieser Frage näher zu kommen; indem man eine Linsenhälfte verdeckt, schaltet man eins der beiden an S gebeugten Wellensysteme zugleich mit dem an der diesseitigen Schirmkante nach innen gebeugten Teil aus dem Komplex der Komponenten aus und es bleiben nur das andere Büschel und sein an dem betreffenden Schirmrand nach innen gebeugter Anteil übrig.

Auf Grund dieser Erwägung wurden einige Messungen an den Fransenbildern hinter dem Streifenschirm von 1,46 mm Breite und dem kreisförmigen Schirmchen von 5,5 mm Durchmesser vorgenommen. Wurde die rechte Linsenhälfte durch einen schwarzen Karton mit senkrechtem, der Schneide S parallelem Rand (gleichgültig ob scharfkantig oder sägenartig gezahnt) zugedeckt, so verschwand die linke Hälfte des Fransenbildes einschließlich der dunkelen Mittellinie, die linke Bildhälfte war verdunkelt, die Bildmitte wurde von einem hellen Streifen gebildet, dagegen war rechts ein System von scharfen Fransen zu sehen; ebenso umgekehrt, wenn die linke Linsenhälfte verdeckt wurde.

Bei den Messungen, deren Resultate in der folgenden Tabelle IV mitgeteilt sind, wurde wieder die Linse von der Brennweite $f = 9{,}22$ cm benutzt; auch die übrigen Abmessungen an der optischen Bank waren die gleichen wie oben. Die erste Hälfte der Tabelle bezieht sich auf den streifenförmigen Schirm von 1,46 mm Breite, die zweite enthält die Resultate für das kreisförmige Schirmchen von 5,5 mm Durchmesser. In beiden Teilen enthält die erste Doppelkolonne die Werte von d und Δ für die ersten zehn Fransen bei freier Linse, die zweite die entsprechenden Werte bei verdeckter linker Linsenhälfte, also bei Abblendung des bei S nach innen gebeugten Lichtes, und die dritte dieselben Größen bei verdeckter rechter Linsenhälfte.

Betrachten wir zunächst die Fransenbilder hinter dem streifenförmigen Schirmchen, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Bild, das durch Interferenz der Wellensysteme nur einer Seite hervorgebracht wird, sich nur sehr wenig von demjenigen unterscheidet, das seine Entstehung dem Zusammenwirken aller vier Wellensysteme verdankt. Die Wirkung der Zulassung der beiden jenseitigen Wellensysteme zu den diesseitigen besteht darin, daß ihr eigenes Fransenbild zu dem schon vorhandenen hinzukommt, beide getrennt durch die neuauftretende dunkle Mittellinie, und beide Fransenbilder unter dem Einfluß der jenseitigen Wellen eine geringe Zusammenziehung erfahren, die sich in einer Abnahme der Fransenbreiten bemerklich macht, und zwar in höherem Maße bei den ersten als bei den späteren Fransen.

Es erscheint danach wohl berechtigt, die primären Fransenbilder in erster Linie durch die Interferenz der beiden Wellensysteme je einer Seite zu erklären. Damit würde auch das oben ausgesprochene Bedenken gegenstandslos.

Weit einschneidender als in diesem Falle sind die Unterschiede zwischen den beiden

Tabelle IV.

	Streifenschirm, $\delta = 1{,}46$.						Kreisschirm, $\delta = 5{,}5$ mm.					
	Linse frei		links verdeckt		rechts verdeckt		Linse frei		links verdeckt		rechts verdeckt	
Ordnungsnummer	d	Δ	d_l	Δ	d_r	Δ	Δ	d	d_l	Δ	d_r	Δ
1	1,35	1,35	1,4	1,4	1,6	1,6	1,0	1,0	5,0	5,0	4,8	4,8
2	2,55	1,20	3,3	1,9	3,6	2,0	2,0	1,0	7,7	2,7	7,5	2,7
3	3,75	1,20	4,8	1,5	5,2	1,6	3,0	1,0	9,8	2,1	9,8	2,3
4	4,90	1,15	6,3	1,5	6,7	1,5	3,8	0,8	12,0	2,2	12,0	2,2
5	6,05	1,15	7,6	1,3	8,1	1,4	4,7	0,9	13,8	1,8	13,8	1,8
6	7,10	1,05	8,8	1,2	9,4	1,3	5,6	0,9	15,5	1,7	15,6	1,8
7	8,10	1,00	10,0	1,2	10,7	1,3	6,4	0,8	17,2	1,7	17,3	1,7
8	9,00	0,90	11,2	1,2	11,9	1,2	7,2	0,8	18,7	1,5	19,0	1,7
9	10,05	1,05	12,3	1,1	13,1	1,2	7,9	0,7	20,3	1,6	20,5	1,5
10	11,10	1,05	13,3	1,0	14,2	1,1	8,6	0,7	22,0	1,7	21,8	1,3

Fransenbildern hinter einem kreisförmigen Schirmchen. Das Fransenbild, das von den beiden Wellensystemen einer Seite herrührt, schrumpft auf weniger als die Hälfte zusammen, sobald die beiden Wellen von jenseits zugelassen werden, und gleichzeitig verschwinden die besonders anfangs beträchtlichen Unterschiede der Streifenbreiten fast vollständig, so daß die Fransen auf eine größere Strecke nahezu äquidistant erscheinen. Hier ist offenbar die Rolle, die die einzelnen Wellensysteme beim Zustandekommen des Interferenzbildes spielen, eine ganz andere, als bei den streifenförmigen Schirmen. Die Erscheinung ist ebenso wie die der sekundären Fransen bei dem kreisförmigen oder rhombischen Schirmchen noch nicht hinreichend aufgeklärt und müßte zunächst noch weiter untersucht werden.

Auerbach i. H.

(Eingegangen 20. Oktober 1923.)

Ionisation unserer Atmosphäre und Sonnentätigkeit.

Von A. Gockel.

Die letzte Mitteilung des Herrn Bongards[1]) liefert einen neuen Beitrag zu der Lösung der in neuerer Zeit viel besprochenen[2]) Frage: Wirkt eine kosmische Strahlung bei der Ionisierung unserer Atmosphäre und besonders bei der noch ganz unaufgeklärten Aufrechterhaltung des elektrischen Erdfeldes mit?

Ich möchte in den folgenden Ausführungen auf einige Erscheinungen hinweisen, die für und auch solche, die gegen kosmische Einflüsse sprechen. Ich beschränke mich dabei auf die Luftelektrizität und verweise bezüglich der erdmagnetischen Erscheinungen und des Polarlichtes auf die zitierten Arbeiten.

Herr Bongards stützt seine Ansicht vom solaren Ursprung des überwiegenden Teils der in der Atmosphäre enthaltenen Zerfallsprodukte des Radiums vorwiegend auf die Feststellung, daß der Emanationsgehalt der Atmosphäre, wie ihn Wright und Smith nach der Absorptionsmethode in Manila fanden, zeitlich denselben Verlauf hatte wie der von ihm in Lindenberg in 1500 m über dem Erdboden nach der Elster- und Geitelschen Drahtmethode gemessene. Von 12 an den gleichen Tagen vorgenommenen Messungen, die sich über einen Zeitraum von mehr als 4 Monaten verteilen, fiel nur das Resultat einer einzigen aus der Reihe. Weniger Gewicht scheint mir auf den von Bongards in einer früheren Mitteilung erwähnten Umstand zu legen zu sein, daß der Höchstwert des Emanationsgehaltes der Atmosphäre zeitlich zusammenfiel mit dem Auftreten einer Kalziumfleckengruppe im Zentralmeridian der Sonne.

Die Frage, ob die Drahtmethode wirklich den Gehalt der Atmosphäre an Radiuminduktionen oder nicht vielmehr die Beweglichkeit der letzteren mißt[1]), können wir hier beiseite lassen. Gegen die Bongardssche Hypothese scheint mir vor allem zu sprechen, daß bei den von der Carnegie-Institution veranstalteten über mehrere Jahre sich erstreckenden Fahrten auf dem Atlantischen und Stillen Ozean ein mittlerer Emanationsgehalt von nur 0,4 (Antarctis) bis 3,3 (Pacific) $\times 10^{-12}$ Curie im Kubikmeter Luft gefunden wurde, auf dem Lande dagegen 88×10^{-12}. Ferner, daß Smith und Wright auf dem Mont Pauai in 2460 m Höhe nach der Absorptionsmethode nur einen mittleren Emanationsgehalt von $19{,}2 \times 16^{-12}$ Curie fanden. Die hohen von Bongards in 1500 m Höhe nach der Drahtmethode erhaltenen Werte erklären sich leicht durch das starke Feld in der Nachbarschaft seines Drachendrahtes.

Ferner hat sich bei den Untersuchungen der durchdringenden Strahlung, auch auf Bergspitzen wie Piz Languard, Obir entweder keine oder eine nur schwache tägliche und jährliche Schwankung nachweisen lassen, die sich ohne weiteres durch die mit der Tages- und Jahreszeit schwankenden Emationsabgabe des Bodens erklärt. Des weiteren haben Beobachtungen auf nordischen Stationen keine Beeinflussung des elektrischen Erdfeldes durch Polarlichtstrahlen erkennen lassen.

Versuche v. Schweidlers, eine negative Korpuskularstrahlung kosmischen Ursprunges nachzuweisen, haben zu einem negativen Resultate geführt. Dadurch ist freilich eine Hypothese Swanns, wonach eine γ-Strahlung kosmischen Ursprungs in der Atmosphäre selbst eine sekundäre nach unten gerichtete und sehr durchdringungsfähige Elektronenstrahlung erzeugt, noch nicht vollständig widerlegt. Zweifelhaft erscheint mir aber, ob man die von Swann zur Erklärung der Aufrechterhaltung des elektrischen Erdfeldes angenommene Strahlung mit der bekannten durchdringenden Strahlung identifizieren darf. Das Erdfeld ist örtlich und zeit-

1) H. Bongards, diese Zeitschr. **24**, 295, 1923.

2) L. A. Bauer, Terr. Magn. a. atmosph. Electr. **26**, 33, 1921; A. Gockel, Rektoratsrede, Freiburg (Schweiz), 1921; E. v. Schweidler, Wien. Ber. **127**, 516, 1918; W. F. G. Swann, Journal of the Franklin Inst., April 1923.

1) R. Münz, Dissertation Kiel 1913.



lich sehr veränderlich, bei der durchdringenden Strahlung haben sich andere als die dem Bodeneinfluß zuzuschreibenden kleinen Schwankungen bis jetzt auch auf Bergspitzen nicht nachweisen lassen. Möglich aber ist, daß in Höhen über 4000 m, von welcher Höhe an die Stärke der von oben kommenden durchdringenden Strahlung rasch ansteigt, eine solche Veränderlichkeit doch vorhanden ist. Systematische Untersuchungen im Flugzeug könnten hier Aufklärung schaffen[1]).

Während sich also gegen die Annahme des Eindringens anderer Zerfallsprodukte des Radiums als der α- und β Strahlen in unsere Atmosphäre schwerwiegende Einwände erheben lassen, erscheint mir die Annahme einer von der Sonne ausgehenden Strahlung nicht widerlegt. Eine Reihe luftelektrischer Erscheinungen sprechen sogar für das Vorhandensein eines kosmischen Einflusses. In erster Linie die durch die Arbeiten der Carnegie-Institution speziell die Untersuchungen von S. I. Mauchly festgestellte Tatsache, daß bei schönem Wetter die tägliche Schwankung des Potentialgefälles und damit auch die des luftelektrischen Vertikalstromes in der Hauptsache aus einer einfachen Welle mit einer Periode von 24 Stunden besteht, und daß die Maxima und Minima dieser Schwankung auf der ganzen Erde gleichzeitig eintreten[2]), daß also für die Phase nicht die Lokal-, sondern Universalzeit maßgebend ist. Es bemerken übrigens auch schon Wegener und Hammer in ihrem Bericht über die Arbeiten des Samoa-Observatoriums: „Es ist nicht ausgeschlossen, daß die aufgezeichnete einfache Periode (Maximum Nachmittag, Minimum Nacht) im Zusammenhang mit der Sonnenstrahlung und der Erhaltung des normalen Vertikalstromes von außen her steht“[3]). Des weiteren spricht für einen kosmischen Einfluß die von L. A. Bauer festgestellte, und wie er angibt, auch schon von Quetelet (Brüssel) und Wislicenus (St. Louis) bemerkte Tatsache, daß das Potentialgefälle, d. h. die negative Entladung an elektrisch ungestörten Tagen mit wachsender Sonnenaktivität wächst.

Dagegen zeigt nach Bauer die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre keine oder wenigstens eine nur sehr schwache Änderung während einer Sonnenfleckenperiode. Es muß deshalb auch die Stärke des Erd-Luftstromes zunehmen mit zunehmender Sonnenaktivität. Weiter findet Bauer, daß in Tortosa an elektrisch ungestörten Tagen auch die tägliche Schwankung des Potentialgefälles zunimmt mit wachsender Sonnenaktivität. Der Zusammenhang zwischen dem Jahresmittel des Potentialgefälles, berechnet aus dem Gefälle an Schönwettertagen und der mittleren Zahl der Sonnenflecken in dem betreffenden Jahr, tritt in den von Bauer wiedergegebenen Kurven[1]) schön zutage.

Ich habe für einige Stationen, die ihre Potentialgefällmessungen für jeden Tag veröffentlichen (Tortosa, Kew, Potsdam), untersucht, ob die Schwankung von einem Tag zum anderen mit dem Gang der Sonnentätigkeit übereinstimmt. Für die beiden erstgenannten Orte ergab sich eine recht befriedigende Übereinstimmung, und zwar am besten dann, wenn als Maß der Sonnentätigkeit nicht die Wolferschen Sonnenfleckenzahlen, sondern die, von dem Observatorium in Tortosa für jeden Tag angegebene Oberflächengröße der Fackeln genommen wurden. Mit zunehmender Größe der Fläche der Fackeln steigt auch das Potentialgefälle und umgekehrt. Weniger gut war die Übereinstimmung für Potsdam, wo das elektrische Feld offenbar stark durch lokale Faktoren (Nebel über den Havelseen, Rauch vom benachbarten Berlin und der Industrie von Spandau) beeinflußt wird. Ferner wurden zum Vergleich herangezogen die nur für kürzere Zeitabschnitte ausführlicher veröffentlichten Beobachtungen von Buenos Aires, Vassijaure (Norwegen) und dem Partetjakko in Schwedisch-Lappland. Auch an diesen Orten scheint der Gang des Potentialgefälles stark von lokalen Faktoren beeinflußt zu sein, in Buenos Aires durch den Rauch der Großstadt, an den beiden anderen nordischen Stationen durch die dort häufigen Nebel.

Indirekt kann ein kosmischer Einfluß auf das Potentialgefälle auch durch den Vergleich des Ganges an entfernten Stationen festgestellt werden. Ich habe zu diesem Zweck für einige Jahre den aus Monatsmitteln berechneten Gang des Potentialgefälles in Kew, Kremsmünster, München, Potsdam und Triest gezeichnet. Wenn auch manchmal einige Kurven Zacken aufweisen, die an anderen Stationen nicht vorhanden sind, so stimmt doch in demselben Jahr der Gang des Potentialgefälles an den verschiedenen Orten sehr gut überein. In diesem Zusammenhang muß auch auf den merkwürdigen Umstand aufmerksam gemacht werden, den Hann wohl zuerst betonte, und auf den jetzt auch Bauer wieder hinweist, daß in der Antarctis der jährliche Gang des Potentialgefälles nicht spiegelbildlich zu dem auf der nördlichen Halbkugel verläuft, sondern gleichsinnig. Es fällt auch

1) Vgl. A. Wigand, diese Zeitschr. **22**, 623, 1921.
2) Vgl. hierzu K. Hoffmann, Beiträge zur Physik d. freien Atm. **11**, 1, 1923.
3) Abhandlung d. K. Gesellschaft d. Wissenschaften Göttingen, Bd. IX, Nr. 3.

1) l. c. S. 64.

dort das Maximum wie bei uns auf Dezember und Januar[1]). Wir erhalten also folgendes Bild: In mittleren Breiten, europäische und nordamerikanische Stationen, wird das elektrische Feld noch stärker als durch die Sonnentätigkeit durch den Gang der Jahreszeiten beeinflußt, in niederen Breiten tritt dieser Einfluß zurück, in Rio de Janeiro ist die jährliche Schwankung des Potentialgefälles sehr gering, in Batavia, Melbourne, Samoa beträchtlich kleiner als an den europäischen Stationen. In hohen Breiten, Arctis und Antarctis verschwindet der Einfluß der Jahreszeiten auf den Jahresgang des Potentialgefälles fast vollständig.

Ein Nebenprodukt der zahlreichen von mir gezeichneten Kurven, besonders der von Tortosa, war die Bestätigung der schon von Bezold gemachten Beobachtung, daß Gewitter vorzugsweise auf Tage mit geringer Sonnentätigkeit fallen.

Wie auch schon oben bemerkt, hat Bauer nur geringe oder keine systematische Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre während einer Periode der Sonnentätigkeit gefunden. In länger andauernden Zeiten schönen Wetters konnte ich dagegen an einigen Orten feststellen, daß die Leitfähigkeit mit wachsender Sonnentätigkeit abnimmt. Das im allgemeinen trotzdem negative Resultat überrascht nicht, wenn man die von Schweidler[2]) gegebene Zusammenstellung betrachtet, aus der sich ergibt, daß im Laufe eines Monats der ionenerzeugende Faktor im Verhältnis von 2:3, der ionenvernichtende im Verhältnis von 1:12 schwankte. Ionengehalt und Leitfähigkeit der Atmosphäre hängen also in erster Linie von dem Grad der Luftreinheit und nur in bedeutend schwächerem Maße von der Stärke des ionenerzeugenden Faktors ab. Trotzdem glaubten Conrad in Wien und Zölß in Kremsmünster, auf Grund mehrjähriger Beobachtungen eine, mit der Dauer der Sonnenrotation und der magnetischen Deklinationsschwankung zusammenfallende 26 tägige Periode der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre feststellen zu können. Auch H. Köhler[3]) schreibt auf Grund seiner Ionisationsmessungen auf dem 1800 m hohen Partetjakko (Lappland): „Die Ursachen der Schwankungen der Unipolarität sind zahlreich, und dieselben meteorologischeu Bedingungen rufen nicht immer eine Schwankung in derselben Richtung hervor. Kosmische Ursachen spielen in der Schwankung der Unipolarität aller Wahrscheinlichkeit nach eine große Rolle."

Eigentümlich und auf einen kosmischen Einfluß hinweisend scheint auch, daß in Davos und ebenso nach Hoffmann auch in Spitzbergen die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre einen von der Jahreszeit ganz unabhängigen täglichen Gang hat mit einem Maximum 4^h morgens[1]), zu welcher Zeit doch infolge hoher relativer Feuchtigkeit eine starke Molisierung eintreten muß, und einem Minimum 10^h. An anderen Orten aber ist der tägliche und jährliche Gang der Leitfähigkeit sehr stark von meteorologischen Faktoren, besonders der Temperatur abhängig. Die naheliegendste Erklärung für diese Erscheinung scheint mir zu sein, daß die Sonnentätigkeit zunächst die Ionisation der Atmosphäre beeinflußt. Da der Leitungsstrom das Bestreben hat annähernd konstant zu bleiben, muß sich das Potentialgefälle im umgekehrten Sinne ändern. Daß die Gesetzmäßigkeit dieser Schwankung viel deutlicher erscheint als die der Ionisation beruht darauf, daß wir nur die durch meteorologische Vorgänge stark beeinflußte Leitfähigkeit der bodennahen Schichten zu messen pflegen, während für den Gang des Potentialgefälles die mittlere Leitfähigkeit auch der höheren Schichten mitbestimmend ist.

Eine vollständige Konstanz des vertikalen Leitungsstromes ist nicht vorhanden. Man wird wohl annehmen können, daß derselbe Vorgang, der die mittlere Leitfähigkeit der Atmosphäre erhöht, auch negative Elektrizität zur Erde schafft, wenn auch nicht in demselben Maße, es muß dann auch der im umgekehrten Sinne fließende elektrische Leitungsstrom zunehmen, es wird also die Änderung des elektrischen Leitungsstromes in demselben Sinne verlaufen wie die Leitfähigkeit, was nach Dorno in der klaren Luft von Davos und nach v. Schweidler in dem freigelegenen Seeham (Salzburg) wenigstens vorzugsweise der Fall ist. Bleibt aber die Änderung der Leitfähigkeit in Bodennähe hinter der der mittleren Leitfähigkeit zurück, während sich das Potentialgefälle dieser entsprechend einstellt, so folgt der Strom dem Potentialgefälle, wie es in der Regel beobachtet wird. Immerhin lassen die von Dobson[2]) auf Tafel 36 seiner Abhandlung wiedergebenen Kurven einen deutlichen Einfluß der Leitfähigkeit nicht nur in Davos, sondern auch in München und Potsdam erkennen. Leider ist das für die Untersuchungen des Verhaltens des Stromes

1) Siehe auch Hoffmann, Beitr. z. Physik der Atmosphäre 11, 19. 1923.

2) E. v. Schweidler, Wien. Ber. 127, IIa, 963, 1918.

3) Naturwissenschaftliche Untersuchungen des Sarekgebirges, Bd. II, Abt. 1. Stockholm 1923.

1) Vgl. W. Hammer, diese Zeitschr. 21, 218, 1920, und die mir erst nachträglich bekannt gewordene Arbeit von W. Schlenk, Wien. Ber. 131, IIa, 437, 1922.

2) Gordon Dobson, Geophysical Memoirs Nr. 7, London 1914.

zur Verfügung stehende Material sehr dürftig. In Tortosa und Kew wird der Strom nur einmal täglich gemessen, an beiden Orten aber nicht zu derselben Zeit und außerdem nach Methoden, die nicht dasselbe Resultat ergeben können (in Tortosa Potentialgefälle und Leitfähigkeit, also reiner Leitungsstrom, in Kew nach der Wilsonschen Methode, also Summe von Leitungs- und Konvektionsstrom). In Kew werden offenbar infolge ungünstiger Witterungsverhältnisse die Messungen jeweils nur an wenigen Tagen des Monats vorgenommen. Von Potsdam stehen für ein Jahr die Registrierungen von Potentialgefälle und Leitfähigkeit zur Verfügung. Leider ist auch hier wegen ungünstiger klimatischer Verhältnisse die Zahl der für die obigen Untersuchungen brauchbaren Tage gering. Dasselbe gilt von den von mir selbst hier in Freiburg und den jeweils gleichzeitig von Herrn Huber in Altdorf vorgenommenen Strommessungen. Von anderen Orten (siehe die Zusammenstellungen Schweidlers im Handbuch der Elektrizität von Grätz, Bd. 3) sind die Beobachtungen entweder nicht in extenso veröffentlicht oder sie erstrecken sich nur über kurze Zeitabschnitte. Dabei bleibt noch zu berücksichtigen, daß der Leitungsstrom, wie dieses K. Wegener sehr anschaulich darstellt[1]), nicht als das Maß für die wirkliche aus der Atmosphäre zur Erde geschaffte Elektrizitätsmenge betrachtet werden kann. Es ist daher nicht erstaunlich, daß der Erde-Luftstrom einen weniger guten Zusammenhang mit der Sonnenfackelfläche zeigt als das Potentialgefälle. Gut ausgesprochen ist der Zusammenhang nur an den Orten, an denen die Leitfähigkeit geringen Schwankungen unterworfen ist, der berechnete Leitungsstrom also vorwiegend dem Potentialgefälle folgt.

Einer von der hier vertretenen abweichenden Auffassung neigt v. Schweidler[2]) zu, indem er annimmt, daß der Strom, der negative Elektrizität zur Erde bringt, eine im ganzen konstante Potentialdifferenz zwischen der Erde und den hohen gut leitenden Luftschichten zu schaffen bestrebt ist. Der Vertikalstrom wäre dann durch diese Potentialdifferenz und die mittlere Leitfähigkeit der Luftsäule über dem Beobachtungsorte bestimmt, er müßte dann im Mittel, wie es sich auch aus meiner Auffassung ergibt, sich in demselben Sinne wie die Leitfähigkeit der unteren Schichten ändern.

1) Ergebnisse der Arbeiten des Samoa-Observ., Abh. K. Ges. d. Wissensch. Göttingen, Bd. 9, Nr. 3, 1912.
2) E. v. Schweidler, Jahrbuch der Rad. u. Elektr. **18**, 10, 1921.

Zur Aufklärung scheinen mir vermehrte Messungen des elektrischen Vertikalstromes sowohl nach der bisher vorzugsweise angewandten Methode der Registrierung von Potentialgefälle und Leitfähigkeit, als auch nach der Wilson- oder Simpsonschen Methode dringend notwendig. Bei gleichzeitigen Messungen nach beiden Methoden an demselben Ort würde man auch den noch vollständig fehlenden Aufschluß über die Bedeutung des luftelektrischen Konvektionsstromes erhalten.

Die Bongardsschen Ausführungen verlangten schließlich eine Prüfung, ob der Gehalt der Atmosphäre an Radiuminduktion und Emanation einen Zusammenhang mit der Sonnentätigkeit aufweist. Da P. Oluiç[1]) in Freiburg (Schweiz) und R. Zlatarovic[2]) in Innsbruck starke Schwankungen des Emanationsgehaltes im Laufe eines Tages gefunden haben und von jedem Tag nur eine oder wenige, obendrein ganz unregelmäßig über den Tag verteilte Messungen vorliegen, so war von vornherein zu erwarten, daß eine solche Abhängigkeit, wie es auch tatsächlich der Fall ist, nicht aufzufinden sei.

Die in Vassijaure[3]) nach der Drahtmethode ausgeführten Messungen der Radiuminduktionen deuten eher auf einen solchen Zusammenhang hin, doch ist der Zeitraum von 6 Wochen, über den sich die Messungen erstrecken, zu kurz, als daß sich ein bestimmter Schluß ziehen ließe. Ebensowenig konnte ich einen Zusammenhang zwischen der von v. Schweidler bestimmten Stärke des ionenerzeugenden Faktors in Innsbruck und der Sonnentätigkeit feststellen. Immerhin scheint es mir zur Aufklärung der immer noch rätselhaften Vorgänge, welche den Vertikalstrom erzeugen, von Wichtigkeit, im Anschluß an Messungen dieses Stromes auch solche der Stärke des ionisierenden Faktors, am besten wohl nach der von v. Schweidler angewandten Methode zu machen. Wenn solche Messungen in Höhenobservatorien vorgenommen werden, könnten sie auch die Frage entscheiden, inwieweit die überall beobachtete Zunahme der Ionisation mit der Höhe auf wachsende Intensität des oder besser der ionisierenden Faktoren und inwieweit sie auf die größere Reinheit der Atmosphäre zurückzuführen ist.

1) P. I. Oluiç, Jahrbuch d. Rad. u. Elektr. **15**, 58, 1918.
2) Rely Zlatorovic, Wien. Ber. **129**, IIa, 59, 1920.
3) E. H. Norinder, K. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Bd. 55, Nr. 6.

Freiburg (Schweiz), Oktober 1923.

(Eingegangen 18. Oktober 1923.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BONN VOM 16.—22. SEPTEMBER 1923.

W. Kaufmann (Königsberg i. Pr.), Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz. (Nach Versuchen von E. Pokar.)

Die Frage nach einer etwaigen Gestaltsveränderung der Hysteresiskurve — im Sinne eines zeitlichen Zurückbleibens der Magnetisierung hinter der magnetischen Kraft — ist zwar schon vielfach experimentell geprüft worden, doch stimmen die Resultate der verschiedenen

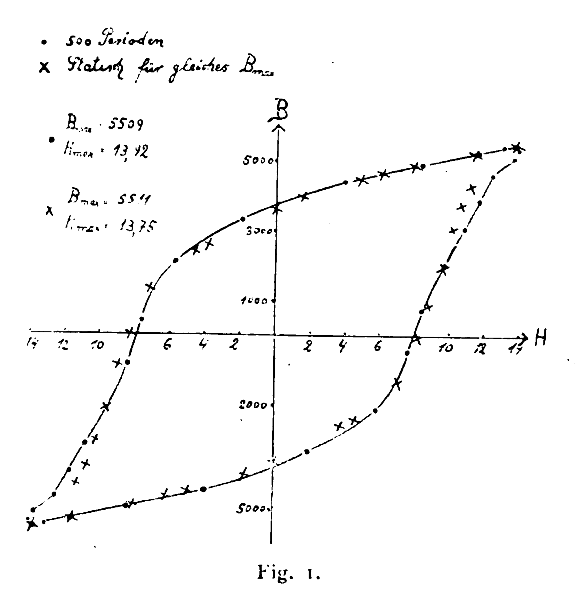


Fig. 1.

Beobachter[1]) so wenig überein, daß eine Nachprüfung namentlich mit Rücksicht auf das heute stark gestiegene Interesse der Hochfrequenztechnik an der Frage dringend erforderlich scheint.

Von einer brauchbaren Methode muß jedenfalls verlangt werden, daß sie die ganze Hystereseschleife Punkt für Punkt wiedergibt, daß Wirbelströme möglichst vollkommen vermieden werden, daß die statische Kurve bei gleicher Temperatur untersucht werde, wie die das Eisen sehr stark erwärmende Hochfrequenzmagnetisierung, daß die Messung möglichst direkt die magnetische Induktion B selbst, nicht aber ihre zeitliche Ableitung $\delta B/\delta t$ liefere. Wohl kaum eine der bisherigen Beobachtungen genügt diesen Bedingungen.

Über die Versuchsanordnung, mittels derer es hier gelungen ist, den genannten Bedingungen gerecht zu werden, wird in der demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Dissertation des Herrn P. berichtet werden. Hier seien nur in Gestalt der nebenstehenden beiden Kurven die vorläufigen Resultate für eine Frequenz von 500 Perioden in der Sekunde mitgeteilt. Versuchsmaterial war Eisendraht von 0,15 mm Durchmesser. Der Wirbelstromeinfluß läßt sich als weniger als 2 Proz. betragend abschätzen. Die Be-

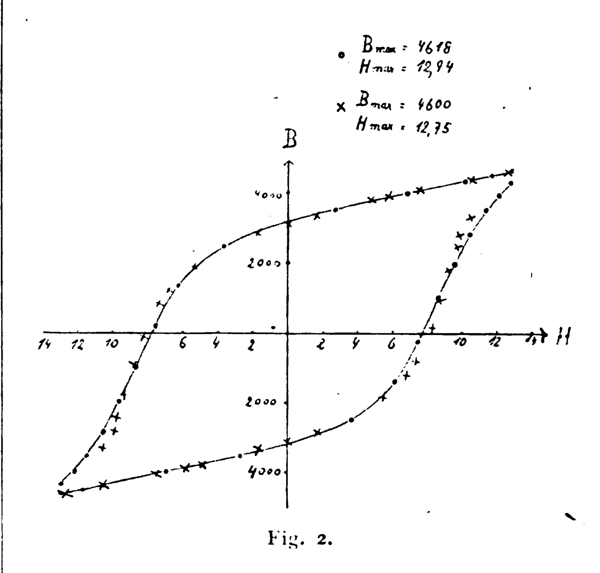


Fig. 2.

einflussung der Magnetisierungskurve durch Nachbleiben ist demnach bei der genannten Frequenz noch als äußerst geringfügig und für technische Zwecke durchaus vernachlässigbar zu bezeichnen.

Königsberg, September 1923.

1) Siehe Winkelmanns Hdb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. V, S. 220ff.; Graetz, Hdb. d. Elektr. u. d. Magn., IV, 2, S. 320.

J. Eggert (Berlin), Über die photochemische Sensibilisation der Maleinesterumlagerung durch Brom. (Nach gemeinsamen Versuchen mit W. Borinski-Berlin.)

Wie Wislicenus 1895[1]) entdeckte, scheidet wäßrige Maleinsäurelösung im Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom die weniger lösliche Fumarsäure ab. Das Brom, welches sich dabei zum Teil an Fumarsäure unter Bildung von Dibrombernsteinsäure anlagert, spielt bei dem Umlagerungsvorgang:

1) Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. 47, 491, 1895.



$$\begin{matrix} H\cdot C\cdot COOH & & HOOC\cdot C\cdot H \\ \| & = & \| \\ H\cdot C\cdot COOH & & H\cdot C\cdot COOH \end{matrix} + 7000 \text{ cal}$$

offenbar die Rolle eines Sensibilisators, da es in Mengen zugegen ist, die in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu den reagierenden Säuremengen steht, und da es unter Umständen bei dem Prozeß nahezu unverändert bleiben kann, während die Maleinsäureumlagerung fast quantitativ erfolgt. Wir unternahmen es, diesen Vorgang näher zu studieren, weil der Schätzung nach eine ungewöhnlich große Ausbeute der Lichtenergie an chemischem Umsatz vorzuliegen schien, und weil diese Reaktion ein Gegenstück zu der von E. Warburg[1]) untersuchten photochemischen Umwandlung der Säuren ineinander bei Abwesenheit von Brom im ultravioletten Licht darstellt, die etwa in der Größenordnung erfolgt, die das photochemische Äquivalentgesetz fordert.

Um das System für die Untersuchung geeigneter zu machen, studierten wir den Effekt nicht in der von Wislicenus angegebenen Form, sondern verwendeten an Stelle der freien Säuren ihre Äthylester, die sich in jedem Verhältnis mit Tetrachlorkohlenstoff mischen. Die Größe des mit den Wellenlängen 557, 436 und 365 $m\mu$ bekannter Energie beobachteten Umsatzes bestimmten wir auf $\pm 1/_2$ Proz. genau mit Hilfe einer thermoanalytischen Methode, indem wir den Schmelzpunkt des sich beim Versuch bildenden Estergemisches nach Entfernung des Broms und des Tetrachlorkohlenstoffes mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer ermittelten.

Zu den endgültigen Versuchen wurde eine Menge Maleinester mit einer abgemessenen Menge Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, eine bekannte Menge titrierter Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung zugefügt, definiert belichtet, analysiert und aus den gewonnenen Zahlen die photochemische Ausbeute φ der absorbierten Energie bestimmt. An dem an anderer Stelle ausführlich wiedergebenen Zahlenmaterial ergaben sich folgende Eigenschaften der Reaktion:

1. Die Zahl umgesetzter Moleküle dividiert durch die Zahl absorbierter Quanten (die photochemische Ausbeute φ) ist unter Anwendung von blauem Licht (436 $m\mu$) bei 18° im Mittel gleich 565; das Äquivalentgesetz wird also um mehr als zwei Zehnerpotenzen überschritten.

2. Der Umsatz ist der Anzahl absorbierter Quanten, d. h. dem Produkt Lichtintensität mal Zeit proportional.

3. Der Umsatz ist von der Bromkonzentration in den Grenzen 1 : 9 unabhängig.

4. Der Umsatz ist von der Tetrachlorkohlenstoffkonzentration in den Grenzen 1 : 5 unabhängig.

5. Der Umsatz ist der Quantgröße bei ein- und derselben Temperatur proportional; so ist bei 18° für $\lambda = 557\ m\mu$ $\varphi = 429$, für $\lambda = 365\ m\mu$ $\varphi = 684{,}5$ oder mit anderen Worten: die Anzahl umgesetzter Moleküle ist proportional der absorbierten Gesamtenergie, gleichgültig in welcher Farbe die Strahlung eingesandt wird (in den angebenenen Grenzen von λ).

6. Die Größe des Umsatzes pro eingestrahlte Colorie wächst exponentiell mit der Temperatur (bei 10° Temperaturerhöhung das Doppelte).

Die Deutung dieser Erscheinungen kann bisher nicht ohne Widerspruch gegeben werden. Sicher scheint zu sein, daß weder der Tetrachlorkohlenstoff, noch der Fumarester, noch das inaktive Brom an der Reaktion teilnimmt; denn der Vorgang ist von der Konzentration aller 3 Molekülgattungen unabhängig. Der Prozeß stellt sich danach in der Weise dar, daß das Brom zunächst primär Licht absorbiert und dann nach der Aktivierung die Maleinestermoleküle zur Umlagerung bringt. Da die Isomerenumwandlung in der untersuchten Richtung exotherm, also von der instabilen in die stabile Form erfolgt, ist nicht verwunderlich, daß eine lange Kette von Elementarvorgängen auftritt. Die vom Brom im Einzelprozeß hergegebene Energie hat mithin den Charakter einer Auslösungsarbeit, die so oft verteilt werden kann, als der Energievorrat reicht: bei der Absorption eines großen Quants (Ultraviolett) beobachtet man zahlenmäßig mehr Umwandlungen als bei der Aufnahme eines kleinen Quants (Grün). Die Temperaturabhängigkeit des Vorganges ist so zu deuten, daß das Brom nicht jedes ihm begegnende Maleinestermolekül umlagert, sondern nur solche, die mehr als eine bestimmte kritische Energie besitzen. Wie aus den Arbeiten von Krüger[1]) und von Goldschmidt[2]) hervorgeht, wächst die Konzentration solcher Individua in der Tat exponentiell mit der Temperatur.

Diese Vorstellungen über den Ablauf der Reaktion enthalten ein schweres Bedenken, das uns auch Prof. Franck-Göttingen in der Diskussion entgegenhielt. Nach dem bisher bekannt gewordenen Verhalten aktivierter Systeme im Gaszustande sind Atome und Moleküle, die sich im angeregten (Bohrschen) Zustand befinden, nicht imstande, den Zusammenstoß mit anderen Teilchen zu überdauern. Die vorliegende Erklärung schließt im Gegensatz hierzu ein, daß

1) Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. **121**, 960, 1912.

1) Diese Zeitschr. **10**, 206, 1909.
2) Gött. Nachr. vom 19. Dez. 1908.



viele tausend Begegnungen stattfinden können, bis ein wirksamer Stoß an Maleinsäure erfolgt, mithin noch einige Größenanordnungen mehr an Zusammenstößen stattfinden müssen, his die anfänglich aufgenommene Energie in Gestalt von Auslösungsarbeit an das instabile Isomere verteilt ist. Abgesehen ferner davon, daß sich die Lebensdauer des Bohrschen Zustandes dadurch zu bedenklich großen Werten ergibt, wird man schließlich zu der Annahme gedrängt, daß die Teilbeträge der abgegebenen Auslösungsenergie eine wenig wahrscheinliche Quantgröße besitzen.

Ähnliche Deutungen, wie die oben geschilderte, sind andererseits für sehr verwandte Erscheinungen — bei anderen Systemen[1]) in Gegenwart von Halogenen gegeben worden; auch für diese Erklärungen gelten die ausgesprochenen Bedenken.

Die einzige Basis, die sich bisher aus einer gemeinschaftlichen Besprechung (Nernst, Franck, Noddack, Hertel, Eggert) über die noch nicht gelösten Fragen ergab, ist diese: das Halogen muß befähigt sein, die primär im Sinne der Bohrschen Theorie quantenhaft aufgenommene Energie so zu stabilisieren, daß das Molekül eine große Anzahl von Zusammenstößen über lange Zeiträume überdauern kann. Wie ein solcher Mechanismus zu denken ist, bleibt bisher unklar; ein Zerfall des aktivierten Moleküls in seine Atome dürfte wohl aus chemischen Gründen ausscheiden.

Diskussion.

Herr Hertel: In noch zu veröffentlichenden Arbeiten habe ich zeigen können, daß Photochlorierungen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Verwendung organischer Substanzen als Akzeptoren von der Konzentration des Lösungsmittels in weitem Maße unabhängig sind, was mit den Beobachtungen des Herrn Eggert völlig übereinstimmt.

Herr Polanyi: Die Annahme, daß die einzelne Umsetzung durch Aufnahme eines kleinen Bruchteils der Anregungsenergie zustande kommt, scheint mir unmöglich, weil die kleinen Beträge (von 50—100 cal/Mol), die hiernach die Umsetzung herbeiführen sollten, auch schon durch die normale thermische Bewegung zugeführt werden müßten, so daß die Reaktion auch im Dunkeln schnell ablaufen müßte, was tatsächlich nicht der Fall ist.

1) Noddack, Zeitschr. f. Elektroch. **27**, 359, 1921; Grüß, Zeitschr. f. Elektroch. **29**, 144, 1923; Hertel (noch nicht veröffentlichte Studien über Photochlorierungen).

E. Grüneisen[1]) und E. Goens (Charlottenburg), Messungen an Kristallen aus Zink und Kadmium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Unsere Kenntnisse über die Eigenschaften von Metallkristallen sind noch ziemlich gering. Für die Theorie des Aufbaus der festen Körper ist es aber von großer Bedeutung, nicht auf die an polykristallinem Material gewonnenen Ergebnisse zurückgreifen zu müssen, sondern Zahlen zu besitzen, die an Einkristallen gemessen sind und als Naturkonstanten betrachtet werden können. Das gilt vor allem von Metallen, die nicht regulär kristallisieren. Um hier einen Beitrag zu liefern, haben wir zwei hexagonal kristallisierende Metalle, *Zn* und *Cd*, in Untersuchung genommen, die sich dadurch aufdrängten, daß über ihre elastischen und thermischen Eigenschaften in der Literatur sehr widersprechende Messungen vorlagen. Diese sind durch die vorliegende Untersuchung wohl völlig aufgeklärt.

Herstellung der Kristalle. Die Kristalle haben wir aus reinstem Material, das teilweise von Herrn Mylius freundlichst zur Verfügung gestellt, teilweise von Kahlbaum bezogen wurde, nach dem Czochralskischen Verfahren hergestellt. In der Technik des Ziehens aus der Schmelze wurden wir aufs freundlichste beraten von den Herrn Polanyi und Mark[2]). Für uns kam es darauf an, ziemlich starke Drähte oder Stäbchen von gleichmäßigem Querschnitt und von der gerade gewünschten Orientierung zur hexagonalen Achse zu erhalten. Dies glückte, wenn man einen richtig orientierten Keim in die blanke Oberfläche der Schmelze eintauchte und langsam herauszog. Die Zuggeschwindigkeit mußte unter einer gewissen Grenze liegen, die für Drähte ‖ zur hex. Achse niedriger lag, als für Drähte ⊥ zur Achse. Um z. B. mit einiger Wahrscheinlichkeit parallel zur hexagonalen Achse orientierte *Cd*-Stäbe zu erhalten, sind wir bis auf eine Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/min heruntergegangen. Trotzdem waren Fehlschläge nicht zu vermeiden.

Die Kristalldrähte hatten meist eine Länge von etwa 20 cm und einen annähernd kreisförmigen Querschnitt von 2—3,5 mm Durchmesser. Die Form des Querschnitts und seine Gleichmäßigkeit längs des Drahts ließ häufig zu wünschen übrig, besonders bei *Cd*, so daß nur eine Auswahl der gezogenen Kristalle für die Messungen verwendbar war.

1) Vorgetragen auf der Physikertagung in Bonn am 19. 9. 23.

2) Vgl. H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **12**, 58. 1922, woselbst weitere Lit.

Orientierung der Kristalle. Beim *Zn* sind, wie aus den zit. Untersuchungen bekannt ist, die Drähte, welche nahe $\perp$ zur hexag. Achse orientiert sind, spröde. Die leicht zu erhaltenden natürlichen Bruch- oder Reißflächen sind Seitenflächen der hexag. Prismen. Je mehr die hexag. Achse in die Richtung der Drahtachse übergeht, um so weicher gegen Biegung und Dehnung wird der Draht. Man kann ihn dann nur in flüssiger Luft brechen oder reißen. Die Bruchflächen sind dann Basisflächen der hexag. Säulen und bieten ein bequemes Mittel, den Winkel φ der hexag. Achse mit der Drahtachse zu bestimmen. Wird dieser Winkel sehr klein, so bricht der Draht trotz einer gewissen Weichheit bei gewöhnlicher Temperatur wieder leicht längs der Basisflächen auseinander.

Anders beim *Cd*. Zwar sind auch hier die senkrecht zur hexag. Achse orientierten Drähte spröde, die schräg und parallel orientierten äußerst weich, so daß sie sich zwischen den Fingern zu Bändern ausziehen lassen, aber Bruch- oder Reißflächen waren auch nach Abkühlung in flüssiger Luft nicht zu erzielen. Da aber schon kleine Biegungen oder Pressungen des Drahtes die Gleitspuren der Basisflächen auf dem Drahtumfang hervortreten lassen, ist dadurch eine Möglichkeit der Orientierungsmessung gegeben.

An einer großen Zahl solcher durch ihre Weichheit oft recht unbequem zu behandelnder Kristalldrähte haben wir bisher gemessen: die thermische Ausdehnung und das elektrische Leitvermögen zwischen $+100^0$ und -190^0, sowie die elastischen Konstanten bei Zimmertemperatur.

Thermische Ausdehnung. Die Messungsergebnisse lassen sich am einfachsten graphisch demonstrieren.

Fig. 1 zeigt den höchst auffallenden Charakter der thermischen Ausdehnung. Die Hauptdilatationen des *Zn*, $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$, stehen bei $+60^0$ im Verhältnis 4,6, bei -160^0 im Verhältnis 13. Diese Veränderung kommt dadurch zustande, daß der verhältnismäßig kleine Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\perp}$ mit sinkender Temperatur sehr rasch abfällt, viel rascher z. B. als die Atomwärme, während $\alpha_{\parallel}$ seinen auffallend hohen Wert von $64 \cdot 10^{-6}$ zwischen $+100^0$ und -180^0 C fast unverändert beibehält. Beim *Cd* liegen die Dinge ähnlich, nur daß $\alpha_{\parallel}$ mit sinkender Temperatur sogar beträchtlich ansteigt. In der Gegend von 100^0 abs. muß ein Maximum liegen, von dem aus ein sehr rascher Abfall zu Null hin zu erwarten ist.

Beziehung zur spez. Wärme. Bekanntlich besteht für reguläre Metalle eine weit-

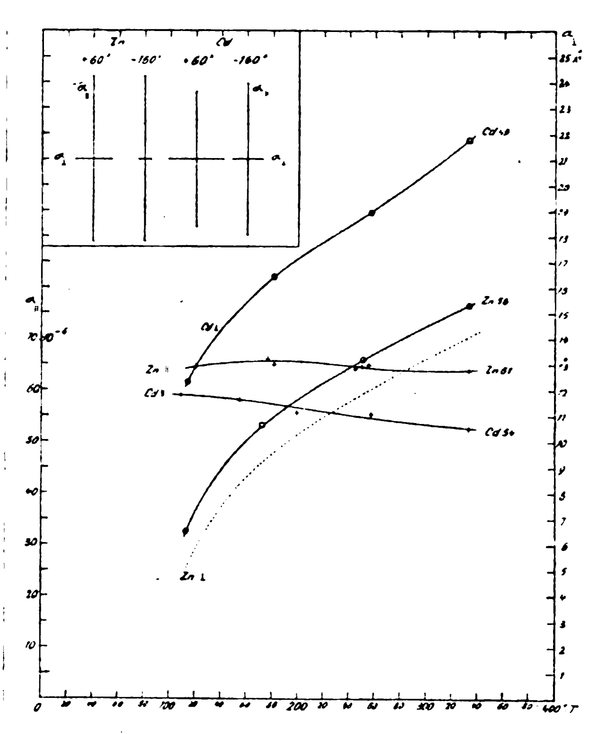


Fig. 1.

gehende Proportionalität zwischen α und C_p, die sich theoretisch auch leicht ableiten läßt. Bei den hexagonalen Metallen *Zn* und *Cd* ist auf den ersten Blick zwischen α und C_p keine Verwandtschaft festzustellen, denn $\alpha_{\parallel}$ fällt viel langsamer, $\alpha_{\perp}$ viel schneller ab, als C_p. Vollends ist das Maximum von $\alpha_{\parallel}$ beim *Cd* eine den Atomwärmekurven völlig fremde Erscheinung. Bildet man nun aber den Volumenausdehnungskoeffizienten

$$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp},$$

so erhält man für beide Metalle, *Zn* und *Cd*, Temperaturfunktionen, die mit denen der Atomwärmen C_p[1]) gut zusammenfallen, soweit unsere Messungen reichen.

Diese Proportionalität zwischen Energieinhalt und Volumvergrößerung würde sich auch für nicht reguläre Kristalle theoretisch als Näherungsregel verstehen lassen, wenn alle in Frage kommenden Atomfrequenzen bei einer allseitig gleichmäßigen Druckerhöhung ein und dieselbe relative Änderung erführen. Wenn dies nicht der Fall ist, wie im allgemeinen bei mehratomigen Kristallen, braucht jene Proportionalität nicht zu bestehen. Ein Beispiel hierfür bildet der Quarz, von dem Ch. L.

1) Nach Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 8, 1911; E. H. u. Ezer Griffiths, Proc. Roy. Soc. London (A) **90**, 557, 1914.

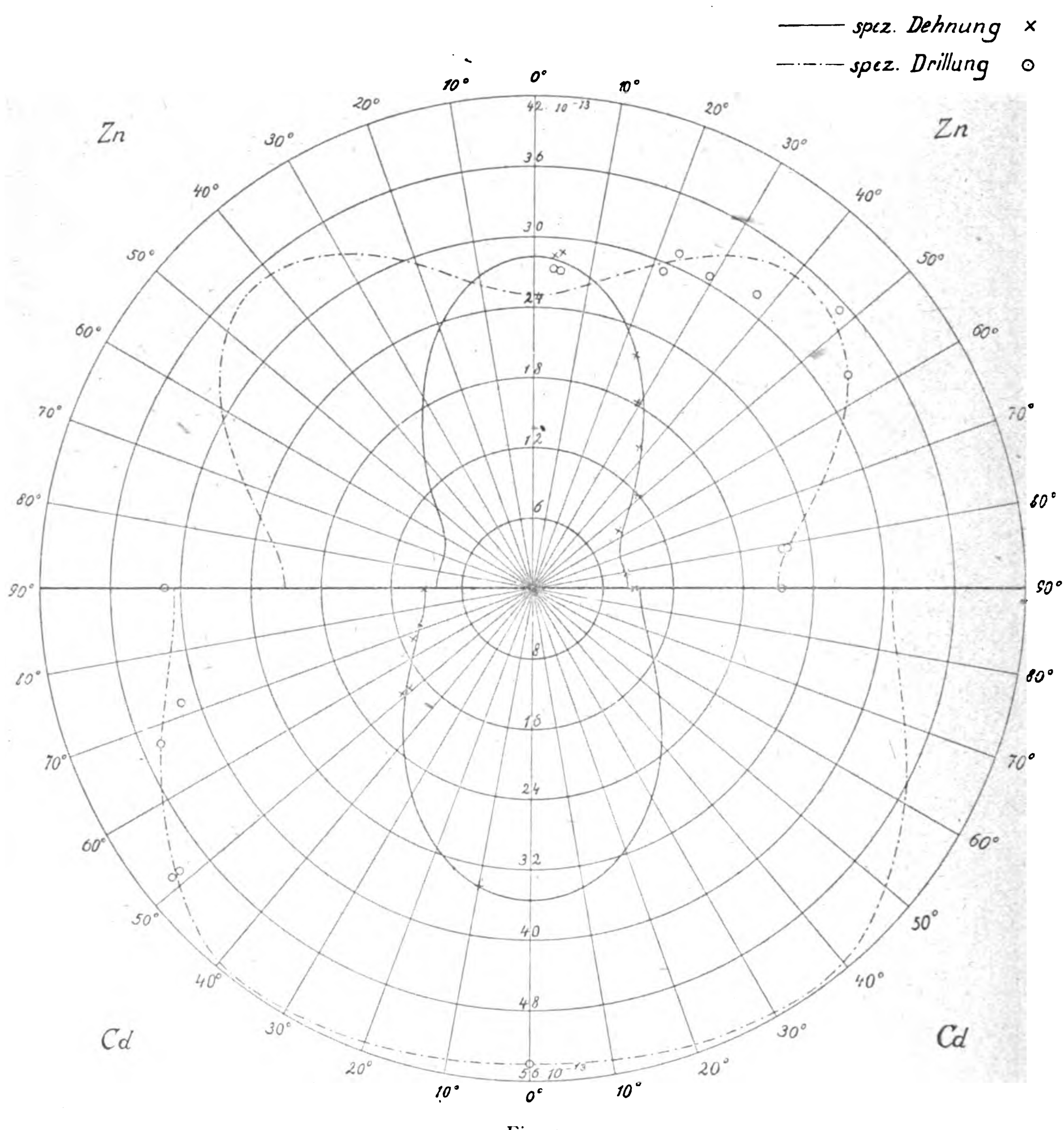


Fig. 2.

Lindemann zeigte, daß beide Ausdehnungskoeffizienten, α und $\alpha_{\perp}$, langsamer absinken, als die Atomwärme. Anscheinend gehören auch *Bi* und *Sb* hierher, deren Kristalle allerdings daraufhin noch nicht untersucht sind.

Elastische Konstanten. Dem großen Unterschied der thermischen Dehnungen $\parallel$ und $\perp$ zur Achse entspricht ein ähnlicher Unterschied der elastischen Dehnungen, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Die hier gezeichneten Kurven stellen die Schnittlinien der Zeichnungsebene mit den Dehnungs- und Drillungsflächen dar, die durch Rotation der Kurven um die hexagonale Achse ($\varphi = 0$) entstehen. Sie haben folgende Bedeutung. Ein unter dem Winkel φ zur Kurve gezogener Fahrstrahl mißt die spezifische Dehnung oder Drillung[1]) für einen kreiszylindrischen Stab, dessen Achse mit der hexagonalen Achse den Winkel φ einschließt. Die obere Hälfte der Figur bezieht sich auf *Zn*, die untere auf *Cd*. Die spez. Dehnung

1) Unter spez. Dehnung verstehen wir die durch den Zug 1 dyn/cm² entstehende relative Dilatation, unter spez. Drillung den Winkel, um den ein kreiszylindrischer Stab von der Länge 1 cm und dem Radius $\sqrt[4]{2\pi} = 0{,}893$ cm durch das Drehmoment 1 dyn · cm gedrillt wird.

wurde aus den Transversalschwingungszahlen der Stäbchen, die spez. Drillung aus statischen Torsionsmessungen ermittelt. Die aus den einzelnen Stäbchen gewonnenen Beobachtungspunkte, denen die Kurven mittels der im hexagonalen System verfügbaren 5 Konstanten nach den bekannten Formeln[1]) angepaßt sind, haben wir für die Dehnungen und Drillungen nur in je einem Quadranten eingetragen. Während die Kurven die Beobachtungen im ganzen gut wiedergeben, sind für einige Stäbchen größere Fehler entstanden, was mit ihrer ungünstigen Querschnittsform und leichten Deformierbarkeit zusammenhängen mag.

Während sich das Verhältnis der elast. Dehnungen || und ⊥ zur hex. Achse dem der thermischen annähert, weist die Drillung in beiden Richtungen verhältnismäßig geringe Unterschiede auf. Interessant ist, daß sich beim *Zn* Dehnungs- und Drillungskurve schneiden. Ein in der Richtung des Schnittpunktes orientierter Stab besitzt also einen Drillungsmodul, der dem Dehnungsmodul numerisch gleich ist.

Kompressibilität. Eine empfindliche Probe auf die Güte der Messungen ist der Vergleich der daraus abgeleiteten Volumkompressibilität mit der direkt gemessenen. In Tabelle I sind

Tabelle I.

Elastische Konstanten von Kristallen.

	Zink	Cadmium	
$s_{11} \cdot 10^{13}$	+ 8,0	+ 12,3	
s_{33}	+ 28,2	+ 35,5	
s_{44}	+ 25,0	+ 54,0	
s_{12}	− 0,5	− 1,5	
s_{13}	− 6,0₅	− 9,3	
$\varkappa$ ber. $\cdot 10^{13}$	+ 19,0	+ 19,9	*) Richards; Adams, Williamson u. Johnston.
$\varkappa$ beob. *)	+ 17,4	+ 22	
$\varkappa_{\parallel}$	+ 16,1	+ 16,9	
$\varkappa_{\perp}$	+ 1,4₅	+ 1,5	

die nach W. Voigt bezeichneten 5 Moduln s_{11}, s_{33}, s_{44}, s_{12} und s_{13} eingetragen, welche das elastische Verhalten des Kristalls völlig bestimmen. Darunter sind die aus der Formel

$$\varkappa = 2\,(s_{11} + s_{12} + 2\,s_{13}) + s_{33}$$

berechneten Volumkompressibilitäten mit den direkt beobachteten Werten[2]) verglichen. Die Übereinstimmung erscheint befriedigend, wenn man bedenkt, daß kleine Veränderungen der Moduln s große Änderungen in $\varkappa$ bewirken können. Ferner geben wir in Tabelle I noch die linearen Kompressibilitäten parallel und senkrecht zur hexagonalen Achse bei allseitig gleicher Druckänderung. Bezeichnen wir sie mit $\varkappa_{\parallel}$ und $\varkappa_{\perp}$, so berechnet sich

$$\varkappa_{\parallel} = s_{33} + 2\,s_{13}; \quad \varkappa_{\perp} = s_{11} + s_{12} + s_{13}.$$

Lineare Kompressibilitäten von *Zn*- und *Cd*-Kristallen sind neuerdings auch von Bridgman[1]) gemessen, anscheinend aber nicht in den Hauptachsenrichtungen, denn seine Zahlen liegen zwischen den von uns berechneten Werten.

Verhältnis von Querdehnung zur Längsdehnung. Aus den angegebenen Moduln läßt sich auch leicht ablesen, welche Querschnittsänderungen ein || oder ⊥ zur hexagonalen Achse orientierter Stab bei einfacher Längsdehnung erfährt (Tab. II). Die || orientierten Stäbe zeigen eine normale Querkontraktion, die etwa $^1/_4$ der Längsdehnung beträgt. Dehnt man einen ⊥ orientierten Stab, so nimmt der Durchmesser, der in der hexagonalen Achse liegt, sehr stark ab, der darauf senkrechte viel weniger[2]).

Tabelle II.

Verhältnis von Querdilatation zu Längsdilatation.

Zn	|| weich	− 0,23
	⊥ spröde	− 0,06 und − 0,76
Cd	|| weich	− 0,26
	⊥ spröde	− 0,12 und − 0,75

Eine molekulartheoretische Verwertung der elastischen Konstanten konnte bisher noch nicht erfolgen. Es liegt natürlich nahe, den so verschiedenen Abfall des Ausdehnungskoeffizienten || und ⊥ zur Achse mit der großen bzw. schwachen elastischen Dehnbarkeit in diesen Richtungen und den entsprechend verschiedenen Schallgeschwindigkeiten in Verbindung zu bringen. Doch werden wir gleich sehen, wenn wir zur Elektrizitätsleitung übergehen, daß man mit quantitativen Vermutungen vorsichtig sein muß.

Elektrisches Leitvermögen. Uns schien für den Ausbau von Theorien die Frage von grundlegender Bedeutung zu sein, wie das L.-V. beim nicht regulären Kristall vom Gitterbau abhängt. Denn da bekanntlich beim regulären Kristall die Atomschwingungsfrequenzen einen

1) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, B. G. Teubner 1910, S. 746ff. Formel (446) u. (448).

2) T. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1643, 1915; L. H. Adams, E. D. Williamson u. John Johnston ebd. **41**, 1. 1919.

1) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **58**, 163. 1923.

2) Daß beim Zink sogar eine Zunahme erfolge, glaubten wir zunächst schließen zu müssen, doch sind unsere Messungen zur Entscheidung des Vorzeichens von s_{12} nicht sicher genug.



wichtigen Einfluß auf den el. Widerstand haben, so hatten wir in der Annahme, daß beim *Zn* und *Cd* die Atome ∥ und ⊥ zur Achse in recht verschiedenem Tempo schwingen, erwartet, daß wenigstens der Abfall des spez. Widerstandes σ in tiefer Temperatur in beiden Richtungen sehr verschieden ausfallen würde, etwa so, daß jedesmal $\frac{\sigma}{T}$ proportional dem Ausdehnungskoeffizienten absinken würde. Das Experiment hat diese Erwartung nicht bestätigt. Die Unterschiede sind zwar vorhanden (Tabelle III), aber keineswegs so groß, wie wir vermuteten.

Tabelle III.

Spez. Widerstände von Kristallen in $10^6\,\Omega$ cm.

	Zink			Cadmium		
T	$\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$
373,2	8,30	7,67	1,083	11,07	9,34	1,185
273,2	5,84	5,41	1,080	7,79	6,55	1,188
84	1,40	1,19	1,172	2,08	1,70	1,223
(20)			(1,6)			(1,5)

Sie liegen in dem Sinne, daß in der Richtung ⊥ zur hexagonalen Achse der spez. Widerstand kleiner ist und rascher mit abnehmender Temperatur sinkt, als in der Richtung ∥ zur Achse. Das Verhältnis $\sigma_{\parallel}:\sigma_{\perp}$, welches in hoher Temperatur sich nur wenig ändert, wächst also mit sinkender Temperatur. Unter der Annahme, daß σ/T wie bei regulären Metallen nach einer Debye-Funktion abfiele, würde man schätzen, daß bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, die wir noch nicht realisieren konnten, $\sigma_{\parallel}:\sigma_{\perp}$ beim *Zn* etwa 1,6, beim *Cd* etwa 1,5 wird. Dem entsprechen beim *Zn* Unterschiede im $\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ von nur 15 Proz., beim *Cd* von nur 12 Proz. in beiden Richtungen. Das ist wenig im Vergleich zum Unterschied der elastischen Konstanten.

Wir hoffen, unsere Untersuchungen bald nach tieferen Temperaturen hin ausdehnen und dadurch deutlichere Anhaltspunkte für die Theorie erhalten zu können.

Otto Laporte (München), Über die Anordnung der Vanadiumlinien in Multiplets.

Die komplizierteren Spektren z. B. des Chroms und Mangans unterscheiden sich von den bisher entwirrten der Alkalien und Erdalkalien namentlich dadurch, daß Termsysteme höherer Vielfachheit auftreten; statt Dublettsystem bezw. Einfachlinien- und Tripletsystem haben wir Quartett- und Sextett- oder Quintett- und Septettsystem. Über das Quartettsystem gibt das folgende Schema Auskunft.

$k =$		$j =$				
1	S				$\frac{3}{2}$	
2	P			$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
3	D		$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
4	F	$\frac{9}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	

Die Zahlen links bedeuten die azimutalen, die in der Mitte die inneren Quantenzahlen j der Terme[1]). Bis zum D-Term wächst die Termvielfachheit an; von da ab gilt dann die sogenannte Permanenz der Multiplizitäten, d. h. die Niveauunterteilung bleibt dieselbe. Bei Kombination zweier solcher Komplexterme resultieren kompliziertere Liniengruppen, sogenannte Multiplets, für die das doppelte Auftreten gewisser Termdifferenzen charakteristisch ist. Es sei noch erwähnt, daß die Termaufspaltungen mit wachsendem k eher zu- wie abnehmen, auch im Gegensatz zu den sonst bekannten Spektren, wo doch stets die Aufspaltung des d-Terms klein gegen die des p-Terms ist.

Durch die Forschungen namentlich der Herren Catalán[2]), Back[3]) und Fräulein Gieseler[4]) ist im *Mn* ein Oktett-, Sextett-, Quartett-, im *Cr* und *Mo* ein Septett- und Quintettsystem nachgewiesen worden. Somit haben wir den altbekannten Rydbergschen Wechselsatz für die hinteren Spalten des periodischen Systems in folgender Form auszusprechen: Beim Übergang von einem Element zum nächsten wechseln geradzahlige Seriensysteme mit ungeradzahligen ab; ihre maximale Vielfachheit ist dabei stets um eins größer als die Nummer der Spalte, in der das Element steht. *Mn* in der 7. Spalte hat also ein Oktett-, *Cr* in der 6. Spalte ein Septettsystem und schließlich *Ca* in der 2. Spalte ein Tripletsystem.

Um dieses Gesetz zu prüfen und die Lücke zwischen Scandium und Chrom auszufüllen, habe ich das Vanadiumspektrum untersucht. Ich benutzte dabei außer den älteren Messungen von Exner und Haschek[5]) im roten Gebiet die von Kieß und Meggers[6]) und im kurz-

1) Die allgemeine Systematik der Spektren fordert nach A. Sommerfeld, diese Zeitschr. **24**, 360, 1923 bei den geradzahligen Seriensystemen halbzahlige innere Quantenzahlen. Die hier gewählten j-Werte erhält man aus den sonst gebräuchlichen durch Subtraktion von 1/2.

2) M. A. Catalán, Trans. Roy. Soc. A. **223**, 127, 1922; Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím. **21**, 84 u. 213, 1923.

3) E. Back, Zeitschr. f. Phys. **15**, 206, 1923.

4) H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922.

5) Abgedruckt in Kaysers Handbuch, Bd. VI, S. 750.

6) C. C. Kieß u. W. F. Meggers, Pap. Bur. Standards **16**, 51, 1920.



welligen Teil die von Ludwig[1]). Außerdem standen mir noch unveröffentlichte Beobachtungen der Zeemaneffekte der V-Linien zur Verfügung, die von Herrn H. Babcock im Mount Wilson Laboratory ausgeführt worden sind.

Da Vanadium in der 5. Spalte des periodischen Systems steht, sind nach unserer obigen Regel als Terme höchster Vielfachheit Sextetterme zu erwarten. In der Tat ließen sich ein Sextettsystem und ein Quartettsystem nachweisen, die also im V-Spektrum an die Stelle des Triplet- und Einfachliniensystems der Erdalkalien treten. Analog wie bei diesen sind im Folgenden die Terme des Quartettsystems durch große, die des Sextettsystems durch kleine Buchstaben bezeichnet. Einige der typischsten Kombinationen dieser beiden Termsysteme habe ich kürzlich in den „Naturwissenschaften"[2]) veröffentlicht. In einer demnächst erscheinenden Arbeit von Meggers[3]), die ich im Manuskript einsehen konnte, sind zahlreiche andere Multiplets, allerdings ohne jede Deutung, was Terme und innere Quantenzahlen anlangt, angegeben; über deren Deutung und Einordnung in ein Niveauschema werde ich an anderer Stelle berichten. Die Zahl der nunmehr klassifizierten Linien ist etwa 300; es sind dies fast alle starken Linien des V-Spektrums, ungefähr 20 Proz. der Vanadiumlinien überhaupt.

Im Quartettsystem treten — im Gegensatz zum Sextettsystem — zwei Gruppen von Termen auf, die sich bei gleichem azimutalen Quantencharakter in der Struktur des Atomrumpfes unterscheiden. Wir nennen sie gestrichene und ungestrichene Terme, in Analogie mit den Spektren der Erdalkalien, wo deren Kombinationen als die Gruppen (pp') und (dd') bekannt sind. Ebenso wie diese scheinen die bei V auftretenden Kombinationen zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen dem Auswahlprinzip der azimutalen Quantenzahl zu widersprechen, da hier zwei Terme mit gleichem k miteinander kombinieren.

Interessant dürfte dabei der folgende Umstand sein, der deutlich zeigt, wie sehr hier die gestrichenen Terme den ungestrichenen gleichberechtigt sind. Außer den Gruppen (DD') und (FF') treten auch bisher noch nicht beobachtete Kombinationen $(D'F')$ auf, so daß mit dem ordnungsgemäßen Multiplet (DF) „Kombinationsrelationen" vom Typus

$$(F'F) + (FD) + (DD') + (D'F') = 0$$

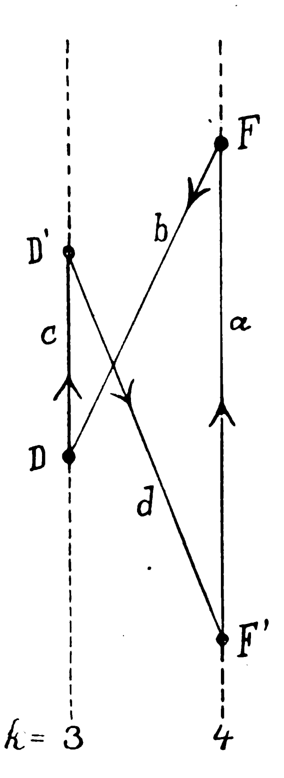
gebildet werden können; m. a. W. aus den Frequenzen von 3 Multiplets kann man die Frequenzen der Linien eines vierten berechnen. Zur Erläuterung mögen die auf Seite 513 folgenden Multiplets dienen, wobei nur die Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben sind; für Wellenlängen, Intensitäten und Temperaturklasse sei auf die Tabelle am Schluß verwiesen. Die Multiplets b und d sind schon von mir in der erwähnten Arbeit in den Naturwissenschaften angegeben worden; die Schemata a und c sind der Abhandlung von Meggers entnommen.

Um also z. B. die Wellenzahlen der Kombination $(D'F')$ aus den drei übrigen Multiplets zu berechnen, haben wir ersichtlich die Differenzen der ν von entsprechenden Linien in (FF') und (FD) zu bilden und hierzu die Frequenzen der Linien von (DD') zu addieren, in Zahlen z. B. für den Übergang $^7/_2 \rightarrow {}^9/_2$ in $(D'F')$:

$$D'_{7/2} \rightarrow F'_{9/2} = 25792{,}0 - 17629{,}2 + 12316{,}8 = 20479{,}6;$$

was in der Tat mit dem Wert in Schema d übereinstimmt.

Über die Lage der Terme zueinander orientiert folgendes Niveauschema. Die D- und



F-Terme sind wie üblich auf 2 parallelen Geraden eingezeichnet; die Verbindungslinien stellen die Kombinationen dar. Die Buchstaben verweisen auf die obigen Schemata.

1) W. Ludwig, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 16, 157, 1917.

2) O. Laporte, Naturwiss. 11, 779, 1923.

3) W. F. Meggers, Journ. Wash. Akad. of Science 1923.



Schema a.

	j	F $^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$		$^9/_2$
F'	$^3/_2$	25930,5	*73,7*	26004,2				
		137,4		*137,3*				
	$^5/_2$	25793,1	*73,8*	25866,9	*117,8*	25984,7		
				186,1		*186,1*		
	$^7/_2$			25680,8	*117,8*	25798,6	*222,9*	26021,5
						229,6		*229,5*
	$^9/_2$					25569,0	*223,0*	25792,0

Kombination $(F'F)$; der F'-Term mit den Differenzen *137,4*, *186,1*; *229,6* ist der tiefere.

Schema b.

	j	F $^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$		$^9/_2$
D	$^1/_2$	17517,6						
		63,3						
	$^3/_2$	17454,3	*73,7*	17528,0				
		102,3		*102,2*				
	$^5/_2$	17352,0	*73,8*	17425,8	*117,9*	17543,7		
				137,3		*137,3*		
	$^7/_2$			17288,5	*117,9*	17406,4	*222,8*	17629,2

Kombination (DF); der D-Term mit den Differenzen *63,3*; *102,3*; *137,3* ist der tiefere. In a und b tritt der gleiche F-Term auf.

Schema c.

	j	D' $^1/_2$		$^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$
D	$^1/_2$	12193,5	*81,3*	12274,8				
		63,3		*63,2*				
	$^3/_2$	12130,2	*81,4*	12211,6	*140,7*	12352,3		
				102,4		*102,3*		
	$^5/_2$			12109,2	*140,8*	12250,0	*204,0*	12454,0
						137,2		*137,2*
	$^7/_2$					12112,8	*204,0*	12316,8

Kombination (DD'); der D-Term mit den $\Delta\nu$: *63,3*; *102,3*; *137,3* ist wiederum der tiefere.

Schema d.

	j	D' $^1/_2$		$^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$
F'	$^3/_2$	20606,4	*81,4*	20687,8	*140,6*	20828,4		
				137,4		*137,3*		
	$^5/_2$			20550,4	*140,7*	20691,1	*203,9*	20895,0
						186,0		*185,9*
	$^7/_2$					20505,1	*204,0*	20709,1
								229,5
	$^9/_2$							20479,6

Kombination $(D'F')$; der F'-Term ist der tiefere Term. Der D'-Term ist derselbe wie in c, der F'-Term derselbe wie in a.

Bei der relativ großen Anzahl der klassifizierten Linien entsteht die Frage nach deren Einordnung in Serien und somit nach einer Bestimmung der Termgrößen. Indessen hat dies, wie schon von Catalán betont wurde, bei den linienreichen Spektren große Schwierigkeiten, da höhere Serienglieder ihrer geringen Intensität halber sich aus der großen Zahl der schwachen unklassifizierten Linien nicht mehr hervorheben. Zudem sind hier die Abweichungen von der Rydbergschen Termformel sehr beträchtlich; insbesondere zeigt sich dies bei *Mn* in der Serienordnung von G. Wentzel[1]). Im Bogenspektrum des Chroms hat Catalán[2]) mittels je zweier Glieder der scharfen und diffusen Nebenserie Serienformeln aufgestellt und mußte dann beim Vergleich der erhaltenen Seriengrenzen, die nach der Schusterschen Regel dieselben sein müssen, einen Fehler von 1300 ν-Einheiten in Kauf nehmen.

Ein Versuch einer Termgrößenbestimmung bei *V* ist nun der folgende. Je zwei Glieder der Serien

$$\left.\begin{array}{l} D_i - nP_j \\ d_i - np_j \end{array}\right\} \quad n = 3, 4$$

im Quartett- und Sextettsystem dienen zur Berechnung der Termwerte von d und D. Durch die Kombination (DF) und ein Interkombinationsmultiplet (dF) kann andererseits der Term d aus D bestimmt werden. Die beiden so erhaltenen Werte müssen dann, angenäherte Gültigkeit der Rydbergschen Formel vorausgesetzt, ohne einen allzu großen Fehler übereinstimmen.

Ein Glied der erwähnten Serie im Sextettsystem ist schon in den Naturwissenschaften angegeben worden. Es ist eine Gruppe von 3 + 3 + 3-Linien zwischen 4420 und 4460 Å.-E., deren stärkste Linie die Wellenlänge 4460,302 und die Frequenz[1])

$$d_{9/2} - np_{7/2} = 22413{,}8 \text{ cm}^{-1}$$

hat. Der tiefliegende d-Term hat die Differenzen *41,0*; *66,9*; *91,3*; *113,4*; der p-Term die Differenzen *79,7* und *110,8*. Das folgende Glied dieser Serie liegt bei 3700 Å.-E. und hat folgendes Schema der Wellenzahlen:

Schema e.

	j	d: 1/2		3/2		5/2		7/2		9/2
p	3/2	27090,6	*41,0*	27049,6	*67,0*	26982,6				
				93,6		*93,7*				
	5/2			27143,2	*66,9*	27076,3	*91,2*	26985,1		
						121,7		*121,7*		
	7/2					27198,0	*91,2*	27106,8	*113,4*	26993,4

wobei die stärkste Linie λ 3703,566 Å.-E., d. h.

$$d_{9/2} - (n+1)\, p_{7/2} = 26993{,}4 \text{ cm}^{-1}$$

ist. Aus der Rydbergschen Tabelle der Funktion $R/(n+a)^2$ liest man nun folgende Seriendarstellung ab:

$$d_{9/2} - np_{7/2} = 33278{,}5 - \frac{R}{(n+0{,}177)^2}; \; n = 3, 4.$$

Somit ist der Term

$$d_{9/2} = 33278{,}5 \text{ cm}^{-1}.$$

Führen wir nun das Analoge für den D-Term durch. Das Multiplet $D - 4P$ liegt bei 4600 Å.-E.; ich habe es in unvollständiger Form in meiner früheren Arbeit angegeben; die fehlenden 3 Linien sind entweder zu schwach oder durch eine dichte Kohlebande verdeckt. Wir benutzen darum zur Seriendarstellung die Linie λ 4646,40 Å.-E., d. h.

$$D_{9/2} - 4P_{9/2} = 21516{,}0 \text{ cm}^{-1}.$$

Das vorhergehende Glied derselben Serie, $D - 3P$, liegt im Roten und hat folgendes Frequenzschema:

Schema f.

	j	D: 1/2		3/2		5/2		7/2
P	1/2	16357,6	*63,1*	16294,5				
		144,5		*144,4*				
	3/2	16502,1	*63,2*	16438,9	*102,4*	16336,5		
				215,8		*215,9*		
	5/2			16654,7	*102,3*	16552,4	*137,2*	16415,2

1) G. Wentzel, diese Zeitschr. **24**, 104, 1923.
2) M. A. Catalán, l. c.

1) Die Terme sind wie die j-Werte indiziert.

Dem vorher genannten Übergang $D_{9/2} - 4\,P_{7/2}$ entspricht hier die Linie λ 6119,56 Å.-E., d. h.:

$$D_{9/2} - 3\,P_{7/2} = 16\,336{,}5 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Seriendarstellung lautet hier:

$$D_{9/2} - n\,P_{7/2} = 28\,259{,}0 - \frac{R}{(n + 0{,}033)^2};\ n = 3, 4.$$

Somit:

$$D_{9/2} = 28\,259{,}0 \text{ cm}^{-1}$$

und hieraus nach Subtraktion von $\Delta\nu = 137{,}1$:

$$D_{7/2} = 28\,121{,}9 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus diesem Termwert können wir nun rückwärts ohne neue Unsicherheit den d-Term berechnen. Zunächst ergibt sich aus dem Multiplet (DF) (Schema b) für den Bergmannterm:

$$F_{9/2} = 10\,492{,}7 \text{ cm}^{-1}.$$

Den Übergang zum Sextettsystem schafft nun ein Interkombinationsmultiplet (dF) mit folgendem Schema:

Schema g.

j	d: $^1/_2$		$^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$		$^9/_2$
F $^3/_2$	23818,2	*40,9*	23777,3	*66,9*	23710,4				
			73,5		*73,6*				
F $^5/_2$			23850,8	*66,8*	23784,0[1]	*91,2*	23692,8		
					117,9		*117,9*		
F $^7/_2$					23901,9	*91,2*	23810,7	*113,5*	23697,2
							222,8		*222,8*
F $^9/_2$							24033,5	*113,5*	23920,0

Aus diesem Multiplet, das somit das Sextettsystem relativ zum Quartettsystem festlegt, ergibt sich für den d-Term der folgende Wert:

$$d_{9/2} = 34\,412{,}7 \text{ cm}^{-1},$$

während wir oben bei direkter Berechnung fanden:

$$d_{9/2} = 33\,278{,}5 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Fehler ist somit gleich 1134 ν-Einheiten, also von der Größenordnung desjenigen bei Cr, den Catalán bei seiner Termgrößenbestimmung erhielt. Unsere Seriendarstellung kann uns vorläufig nur eine ungefähre Vorstellung von der Lage der Terme geben: Eine weitgehende Sicherung erführen unsere Betrachtungen durch Auffindung weiterer ultraroter Serienglieder, worin der p-Term mit der Laufzahl 2 auftritt; doch liegen meines Wissens keine Messungen im Ultraroten des V-Spektrums vor.

Allgemein zeigt sich, daß im V die Terme mit höherem Azimutalquantum in überwiegender Zahl vorhanden sind. Sogar zwei Überbergmannterme F^*, die also das Azimutalquantum $k = 5$ haben, ließen sich feststellen. Die folgende Gruppe, die aus ihrem Zeemaneffekt erkannt wurde, ist eine solche Kombination (FF^*); der Bergmannterm F ist der in Schema a auftretende.

Schema h.

j	$F^*;\ k = 5$: $^5/_2$		$^7/_2$		$^9/_2$		$^{11}/_2$
F, $k = 4$, $^3/_2$	21841,43						
	137,40						
$^5/_2$	21704,03	*122,01*	21826,04				
	186,07		*186,08*				
$^7/_2$	21517,96	*122,00*	21639,96	*157,69*	21797,65		
			229,56		*229,54*		
$^9/_2$			21410,40	*157,71*	21568,11	*192,85*	21760,96

Die Landésche[2]) Intervallregel stimmt für den Überbergmannterm ganz vorzüglich:

ΔF^*; $122{,}0 : 157{,}7 : 192{,}9 =$
$= 7{,}0 : 8{,}95 : 11$ beob.
$\ 7 \ : 9 \ \ : 11$ theor. n. Landé.

Das Auftreten dieser, sonst nur in den höheren Funkenspektren gefundenen Terme, die hier obendrein noch so weit aufgespalten sind, wirkt befremdlich; und es erscheint kaum verständlich, wie das Magnetfeld des Atomrumpfes an der soweit außen liegenden (5_5)-Bahn, die zu dem Überbergmannterm gehört, eine solche Aufspaltung bewirken kann. Außerdem liegt

1) Berechnet.
2) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 15, 189, 1923.

Tabelle der Wellenlängen, Frequenzen und Intensitäten.

Schema Kombination	λ_{JA} Luft	ν_{vac}	Intensitäten (King)	Temperaturklasse (King)	Beobachter
a, (FF)	3841,892	26021,50	5	I A	Ludwig
	3844,442	26004,23	20	I	„
	3847,331	25984,69	20	I	„
	3855,370	25930,53	30	I	„
	3864,862	25866,85	35	I	„
	3875,081	25798,63	35	I	„
	3875,909	25793,12	20	I	„
	3876,084	25791,95	20	I	„
	3892,864	25680,77	25	I	„
	3909,892	25568,95	20	I	„
b, (DF)	5670,83	17629,22	30	I	Meggers u.
	5698,49	17543,64	60	I	Kieß
	5703,59	17527,96	40	I	„
	5706,98	17517,55	30	I	„
	5727,67	17454,29	20	II	„
	5737,03	17425,79	25	II	„
	5743,44	17406,35	18	II	„
	5761,45	17351,95	2	III A	„
	5782,95	17288,51	2	III A	„
c, (DD)	8027,34	12454,02	2	—	„
	8093,47	12352,26	2	—	„
	8116,78	12316,78	5	—	„
	8144,52	12274,82	3	—	„
	8161,06	12249,95	4	—	„
	8186,71	12211,56	3	—	„
	8198,85	12193,49	3	—	„
	8241,60	12130,24	4	—	„
	8253,48	12112,77	4	—	„
	8255,90	12109,23	4	—	„
d, $(D'F)$	4784,50	20895,02	5	II A	Exner u.
	4799,79	20828,43	5	II A	Hascheck
	4827,45	20709,12	30	I	„
	4831,64	20691,12	35	I	„
	4832,43	20687,75	30	I	„
	4851,51	20606,41	40	I	„
	4864,73	20550,42	40	I	„
	4875,47	20505,12	40	I	„
	4881,55	20479,59	50	I	„
e, (pd)	3675,698	27198,00	20	I	Ludwig
	3683,114	27143,24	30	I	„
	3688,070	27106,77	50	II	„
	3690,277	27090,56	40	II	Kilby
	3692,224	27076,28	50	II	Ludwig
	3695,867	27049,56	40	II	„
	3703,566	26993,36	100	II	„
	3704,705	26985,06	60	II	„
	3705,037	26982,62	30	I	„
f, (PD)	6002,67	16654,65	4	II A	Meggers u.
	6039,76	16552,37	25	I	Kieß
	6058,15	16502,14	5	II A	„
	6081,46	16438,88	25	I	„
	6090,25	16415,16	50	I	„
	6111,68	16357,59	25	II	„
	6119,56	16336,53	40	I	„
	6135,37	16294,45	15	II	„
g, (dF)	4159,696	24033,46	8	I	Ludwig
	4179,421	23920,04	15	I	„
	4182,596	23901,88	10	I	„
	4191,55	23850,8	10	II	Exner u.
	4197,29	23818,2	1	—	Hascheck
	4198,621	23810,65	4	III A	Ludwig
	4203,32	23784,0	—	—	berechnet
	4204,52	23777,3	1	—	Exner u.
	4216,38	23710,4	1	II A	Hascheck
	4218,714	23697,24	4	III A	Ludwig
	4219,51	23692,8	2	III A	Exner u. Hascheck
h, (FF^*)	4577,177	21841,43	40	I	Ludwig
	4580,404	21826,04	40	I	„
	4586,370	21797,65	50	I	„
	4594,103	21760,96	60	I	„
	4606,151	21704,03	15	I	„
	4619,79	21639,96	25	I	Hasselberg
	4635,180	21568,11	15	I	Ludwig
	4645,98	21517,96	1	III A	Exner u.
	4669,33	21410,40	1	—	Hascheck

der F^*-Term für einen Überbergmannterm ungewöhnlich tief, sogar noch tiefer[1]) wie die p-Terme. Es sei aber bemerkt, daß die von den Alkalien her gewohnte Reihenfolge ($spd\cdots$) bei den komplizierten Spektren häufig durchbrochen wird. Jedenfalls scheint, zumal wegen der schönen Übereinstimmung mit der Landéschen Theorie keine andere Deutung für dieses Multiplet möglich zu sein.

Zusammenfassung.

1. Zu den in den „Naturwissenschaften" mitgeteilten Multiplets von V werden neue hinzugefügt, teils aus dem Quartett-, teils aus dem Sextettsystem, sowie eine Interkombination aus beiden.

2. Im Quartettsystem kommen zwei Gruppen von Termen vor, die als gestrichene und ungestrichene unterschieden werden. Zwischen ihnen besteht eine zyklische Kombinationsrelation.

3. Mittels zweier Serien vom Typus $d - np$ im Sextett- und Quartettsystem wurde eine angenäherte Termgrößenbestimmung ausgeführt.

4. Das Auftreten von weit aufgespaltenen Überbergmanntermen F^* im V-Spektrum wurde durch ein Multiplet bewiesen, das nach Struktur und Zeemaneffekt als Kombination (FF^*) gedeutet werden muß.

1) Der tiefste Term im V-Spektrum ist vorläufig der Bergmannterm mit dem $\Delta\nu$: 137,5; 186,0; 229,8.



BESPRECHUNGEN.

G. Schweikert, Innere Ballistik. gr. 8°. IV u. 107 S. Mit 6 Abb. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1923. Gz. M. 7.50.

Der Verfasser gibt hier die Resultate seiner ballistisch-wissenschaftlichen Studien, die er bei seiner Tätigkeit am ehemaligen Militärversuchsamt zu Berlin während des Krieges durchzuführen Veranlassung hatte. Das Inhaltsverzeichnis ist kurz das folgende. Nach einer Einleitung wird im 1. Kapitel die Pyrostatik behandelt: Zustandsgleichung der Gase, Explosionswärme, Molekulargeschwindigkeit und Temperatur der Pulvergase, Verbrennungsgesetz der kolloidalen Pulver; Gasdruckmessungen in der Bombe; Dynamische Theorie des Stauchungsvorgangs. Im 2. Kapitel wird die Pyrodynamik abgehandelt: Gasdruck gegen eine bewegte Fläche; adiabatische Ausdehnung; Geschoßbewegung während der Pulververbrennung; Theorie des Rücklaufmessers.

Das Neue und Interessante an diesem Buche besteht darin, daß hier zum erstenmal die innere Ballistik systematisch mit Hilfe der kinetischen Gastheorie bearbeitet ist. Der Grund für diese Behandlungsweise lag dem Verfasser in der Vermutung, daß, wegen der in der inneren Ballistik auftretenden außerordentlich hohen Gasdrücke von mehreren tausend Atmosphären und der Temperaturen von 3000° C und mehr, sowie der Geschwindigkeiten von vielen hundert Metern in der Sekunde, die bisher ausschließlich benutzten Gesetze der klassischen Mechanik — nämlich das Gesetz von Boyle-Mariotte in der Form von Noble und Abel, das Gesetz der adiabatischen Entspannung der Gase und das Gesetz von der Erhaltung des Schwerpunkts weit größere Abweichungen von den wirklichen Vorgängen zeigen müssen, als dies auf dem Gebiet der gewöhnlichen physikalischen Anwendungen der Fall ist, wo es sich um niedrigere Drucke, Temperaturen und Geschwindigkeiten handelt.

Zwei grundlegende mechanische Vorstellungen sind es, von denen der Verfasser ausgeht. In der Pyrostatik wird angenommen, daß der Verbrennungsprozeß der modernen kolloidalen Pulver im geschlossenen Raume nichts anderes ist, als der durch die Stöße von Molekülen mit sehr hohen Geschwindigkeiten gegen die Pulveroberfläche bedingte Zerfall der festen Pulvermasse in den gasförmigen Zustand. Der Druck eines Gases ist dabei gemäß der fundamentalen Annahme der kinetischen Gastheorie die besondere Art, wie sich die kinetische Energie der Moleküle äußert, wenn die Moleküle gegen die Flächen eines festen ruhenden Körpers stoßen. Dazu kommt in der Pyrodynamik die Vorstellung hinzu, daß, wenn die von den elastischen Molekülen gestoßene Fläche (also z. B. die Fläche des Geschoßbodens im Rohr) nicht in Ruhe ist, sondern mit einer Geschwindigkeit sich bewegt, die einen beträchtlichen Bruchteil der Molekülgeschwindigkeit ausmacht, eine Komponente der Molekülgeschwindigkeit geändert wird.

Auf diesen Grundlagen also hat der Verfasser das ganze Gebiet der inneren Ballistik behandelt. Ein interessantes Ergebnis, das der Verfasser auf solche Weise, erhält, ist z. B. auf S. 16 und 17 zu finden: nämlich die Ableitung des von P. Charbonnier u. A. benützten Gesetzes für die lineare Verbrennungsgeschwindigkeit eines Pulvers, wonach diese Geschwindigkeit direkt proportional der ersten Potenz des Gasdruckes ist. Der Verfasser zeigt dabei, daß dieses Gesetz, das sich aus seinen Annahmen in aller Strenge ergibt, nur unter der Voraussetzung einer konstanten Temperatur der Pulvergase während des Verbrennungsprozesses Gültigkeit hat.

Von S. 31 bis S. 58 wird die Theorie des Stauchapparates eingehend behandelt. Dabei wird das Auftreten eines Wendepunkts in der Stauchungskurve, woran französische Ballistiker Anstoß genommen hatten, in überzeugender Weise aufgeklärt.

Auf drei Stellen des Buches möge noch aufmerksam gemacht werden, an denen ein Weiterarbeiten einsetzen könnte, — und nur zu diesem Zweck, um den Verfasser zu einer Fortsetzung seiner wertvollen Studien anzuregen, nicht um Einwände zu erheben, seien die betreffenden Punkte erwähnt: Auf S. 12 erhält der Verfasser aus seinen Formeln eine Explosionstemperatur von etwa 8350 Grad absol. für die gebräuchlichen Nitrozellulosepulver, während bekanntlich bisher eine Temperatur von etwa 2900° absol. berechnet worden ist. Eine solche Temperatur von 8350 Grad in der Stahlbombe ist schon im Hinblick auf die Schmelztemperatur des Stahls äußerst unwahrscheinlich. Der Verfasser scheint auch selbst die Richtigkeit des Ergebnisses zu bezweifeln, wie aus S. 14 oben hervorgeht. — Das Zustandekommen dieses Rechnungsresultats erklärt er sich aus seiner Definition der Temperatur als proportional dem Quadrat der Molekulargeschwindigkeit, während in der Abelschen Gleichung Proportionalität zwischen der absoluten Temperatur und dem Druck angenommen wird.

Ferner wird vielleicht der Leser bei § 4 und § 5 das Eingehen auf den Einfluß der Zeitdauer des Stauchdruckes beim Schuß vermissen. Bei dem Schuß in der Waffe treten zwei Einflüsse auf, die bei der Stauchung der Kupferzylinder mittels der Hebelpresse, also bei der Herstellung der Eichungstabelle für die betreffende Lieferung von Kupferzylindern, nicht ebenso vorhanden sind und die beide in entgegengesetzter Richtung wirken: Erstens erhält beim Schuß der Stempel eine lebendige Kraft; zweitens ändert sich der Gasdruck beim Schuß außerordentlich rasch, er steigt schnell zum Maximalwerte von mehreren tausend Atm. an und fällt fast ebenso schnell wieder ab. In dem Buch ist nur der erste Einfluß behandelt, der zweite nicht. Ein Vorwurf kann dem Verfasser nicht gemacht werden, denn er behandelt in § 4 und 5 ausschließlich die Vorgänge in der Versuchsbombe, und in dieser kommt der rasche Druckabfall nicht in Betracht.

Zu § 8 und 9, Geschoßbewegung während und nach der Pulververbrennung, möchte man wünschen, daß der Verfasser in einer Fortsetzungsarbeit dazu übergeht, mit seinen Formeln für das innerballistische Hauptproblem einige Zahlenbeispiele vollständig durchzurechnen, also Verbrennungsraum, Kaliber, Rohrlänge, Drallwinkel, Geschoßmasse, Pulverladung samt sämtlichen physikalischen und chemischen Pulvereigenschaften, anfängliche Pulvertemperatur, Einpressungswiderstand usw. anzunehmen und lediglich daraus den Verlauf der Geschoßgeschwindigkeit und des Gasdrucks im Rohr rechnerisch zu ermitteln und die Rechnungsergebnisse mit den Messungsergebnissen zu vergleichen.

Die Lektüre des kleinen Buches muß allen Ballistikern und Sprengstoffchemikern aufs wärmste empfohlen werden. C. Cranz.

W. Wien, Kanalstrahlen. Gr. 8°. XII u. 362 S. mit 333 Abbildungen. Zweite, teilweise umgearbeitete Auflage. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1923. M. 10.—, geb. M. 12.—.

Das im Rahmen des Handbuches der Radiologie Bd. IV erstmalig erschienene Werk W. Wiens über Kanalstrahlen ist in zweiter Auflage als selbständiger Band herausgegeben worden. Wenn auch die Einteilung und Behandlungsweise des Stoffes, wie die zugrunde liegenden Anschauungen im ganzen dieselben geblieben sind, so hat die Darstellung im einzelnen doch eine den neuen Forschungsergebnissen entsprechende, weitgehende Ergänzung erhalten. Der Umfang des Neuen ist so groß, daß es in Nachträgen nicht gebracht werden konnte, sondern in den Text eingearbeitet werden mußte.

Inhaltlich lassen sich in dem Werke, wie es jetzt vorliegt, drei Gruppen von Kapiteln unterscheiden. Die erste Gruppe behandelt die Wirkungen des Kanalstrahls. Hierzu gehören die Lichtwirkungen (Kap. 1), Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die quantitativen Messungen hierüber, und die Szintillation. Ferner die Wärmewirkungen (Kap. 2), chemische und photographische Wirkungen (Kap. 3), dann die mechanischen Wirkungen der Zerstäubung (Kap. 4), endlich die elektrischen, insbesondere der Sekundärstrahlung (Kap. 5 und 6), deren quantitative Messung Gegenstand eines Anhanges ist, sowie der Gasionisation (Kap. 7).

Es folgen in der zweiten Kapitelgruppe diejenigen Abschnitte, welche sich mit den Eigenschaften des Kanalstrahls selbst befassen: Zunächst in Kap. 8 die magnetische und elektrische Ablenkung der Kanalstrahlen, welche zur Erkenntnis der Natur der Teilchen und ihres Ladungszustandes führen, in Kap. 9 die auf Kanalstrahlung beruhenden neueren Forschungen über Isotopen, deren Methodik und Ergebnisse dem Inhalt neu eingefügt sind, endlich diejenigen Eigenschaften des Strahls, welche durch umgebende Gasatmosphären wesentlich mitbedingt sind, in den Kap. 10 bis 12 die Umladung und ihre Theorie, in Kap. 13 die Absorption und Zerstreuung der Kanalstrahlen.

Die dritte Gruppe von Kapiteln beschäftigt sich mit der Lichtemission bei Kanalstrahlen. Eigentlich auch zu den Eigenschaften des Strahls gehörig, und zwar wie die Umladungen, zu solchen, welche von der Strahl-Umgebung abhängen, bildet die Lichtemission insofern eine Gruppe für sich, als der Kanalstrahl hier nur mehr das Mittel ist, einen Mechanismus in Gang zu setzen, um dessen Ergründung es sich bei der Lichtemission handelt. Zwar dient der Dopplereffekt (Kap. 15) noch mehr der Analyse des Strahls als der des Leuchtvorganges, aber die neuen Resultate einer verfeinerten Beobachtungs-Methodik für den Dopplereffekt zeigen mit Sicherheit nicht bloß das bewegte Atom, sondern auch das bewegte Molekül als Lichtträger und streifen somit das Leuchtproblem selbst. Tiefer in den Vorgang der Lichtemission führen die Abschnitte über die Erregung des Leuchtens (Kap. 17), über die Abhängigkeit der Lichtemission von der Geschwindigkeit (Kap. 18) und über die elektrische und magnetische Einwirkung auf die Lichtemission (Kap. 19), die neuerdings die Frage nach dem elektrischen Zustande der Lichtträger zur Entscheidung brachte. Den Hauptteil des Leuchtproblems findet man in den Kap. 20 und 22 behandelt, welche die experimentell und theoretisch bearbeitete Frage der Abklingung des Leuchtens und der elektrischen und elektrodynamischen Einwirkungen auf Spektrallinien im Stark- und Wien-Effekt zum Gegenstand haben. Eine allgemeine Theorie der Erregung und der Abklingung des Leuchtens ist im Anhange hierzu noch ausführlich gegeben.

W. Wiens Buch über Kanalstrahlen ist für die atomistische Strahlung ebenso grundlegend wie das Werk Lenards über Kathodenstrahlen. Die deutsche physikalische Literatur besitzt in ihnen die beiden Hauptwerke über die korpuskularen Strahlungen. Beide geben einen Überblick alles dessen, was auf diesem Gebiete an wesentlichen Ergebnissen bekannt ist. In der Formgebung sind sie verschieden. Lenards Buch über Kathodenstrahlen trägt den Charakter eines Systems, hat quantitative, durch ein konsequent ausgebautes Begriffssystem gestützte, in Tabellen und Kurven niedergelegte Resultate zum Kern, während dem Text mehr die Bedeutung einer kritischen Erläuterung zukommt. W. Wiens Darstellungen wollen mehr das historische Moment zur Geltung bringen. Man sieht die Forschungsgebiete entstehen, sich entwickeln und auf ihren heutigen Stand gelangen. Die Diskussion der Widersprüche in den Ergebnissen, der gegnerischen Meinungen, der unhaltbaren Theorien wird nicht vorweg genommen, um dem für richtig Erkannten eine einheitliche Fassung zu geben, sondern jeweils auf die Einzelabschnitte verteilt. Der Text des Lenardschen Werkes wird zum Führer durch die Orginalliteratur, Wiens Werk über Kanalstrahlen kann sie ersetzen.

H. Baerwald.

L. Zehnder, Die zyklische Sonnenbahn als Ursache der Sonnenfleckenperioden. kl. 8°. 44 S. Mit einer Tafel. Halle a. S., L. Hofstetter. 1923. Gz. M. 2.—.

Die armen Astronomen und Mathematiker! Seit Jahrhunderten mühen sie sich ab, die Bewegungen der Planeten darzustellen, um sich jetzt sagen lassen zu müssen, daß sie ein wesentliches Moment vergessen haben: „die zyklische Sonnenbahn", d. i. die Bewegung der Sonne um den gemeinsamen Schwerpunkt des ganzen Systems. Man hält es kaum für möglich, aber da steht es schwarz auf weiß (S. 12): „Die Sonne weicht also in ihrem Zentrum maximal um mehr als den Sonnendurchmesser vom gemeinsamen Schwerpunkt ab, was astronomisch nachweisbar sein muß"[1]). Es war ein schlechter Freundesdienst, den man dem Verfasser erwies, indem man ihn „auf das Berliner Astronomische Jahrbuch aufmerksam machte, in dem seit 1776 die Ephemeriden aller Planeten regelmäßig veröffentlicht werden". Man hat ihn dadurch viel Zeit und Kraft darauf verschwenden lassen, aus den heliozentrischen Planetenkoordinaten die mysteriösen Sonnenzykel wieder herauszuschälen, die die Astronomen, ohne ihre wahre Natur zu erkennen, als „Planetenstörungen" hineinpraktiziert haben. Ob der Verfasser je etwas von einer Entwicklung der Störungsfunktionen gehört hat? Glaubt er wirklich etwas Neues damit zu sagen, daß in der zyklischen Sonnenbahn die Umlaufs- und Konjunktionsperioden der massengrößten Planeten sich nachweisen lassen? Mit das Unglaublichste ist der S. 22 abgedruckte Satz: „Die in den berechneten Sonnenzykeln dahinziehende Sonne muß nach außen Gravitationswirkungen ausüben, die die Perihelien der nahen Planeten im gleichen Drehungssinne um den Schwerpunkt des Sonnensystems zu ziehen suchen, wie die Sonne selber kreist, und zwar muß namentlich das Perihel des Merkur merklich beeinflußt werden." Reichlich naiv muten die Betrachtungen an, die an die „genauen Sonnendurch-

1) Von mir gesperrt.

gänge durch den Schwerpunkt" und den damit vermeintlich entdeckten „singulären Fall des Fünfkörperproblems" geknüpft werden. Sie beweisen, daß dem Verfasser die vielen Untersuchungen über Kommensurabilitäten im Planetensystem gänzlich unbekannt sind. Weit über die Hälfte des Buches ist damit erledigt. Und der Rest? sollte die Nutzanwendung bringen, d. i. den Nachweis liefern, daß die im ersten Teil aufgedeckten Perioden der Sonnenzykel sich in den Perioden der Sonnenfleckenmaxima und -minima wiederfinden. Die Behandlung ist nicht minder dilettantenhaft. Es scheint darum noch keineswegs am Platze, die vom Verfasser aufgestellte Hypothese der Entstehung der Sonnenflecken, in der der Widerstand des Äthers wieder eine große Rolle spielt, ernstlich zu diskutieren. Und die am Schlusse in Sperrdruck hingestellte Behauptung: „Daraus folgt meines Erachtens mit zwingender Logik . . . die Existenz des schon so lange vermuteten und gesuchten, nie aber wirklich erfaßten Äthers" nötigt nur ein ungläubiges Lächeln ab. Wir schlagen dem Verfasser vor, erst einmal, wie dies andere vor ihm schon getan haben, das ganze Wolf-Wolfersche Material an Sonnenfleckenrelativzahlen vorzunehmen und nach den von ihm vermuteten Perioden auszugleichen. Es gibt dafür bekanntlich das Hilfsmittel der trigonometrischen Reihen. H. Kienle, München.

Ch. A. Kraus, The properties of electrically conducting systems. (American Chemical Society Monograph Series.) gr. 8. 415 S. m. 70 Fig. The Chemical Catalog Company. Ind. New York 1922. Preis $ 4.50.

Der Verfasser ist durch seine vielseitigen und wichtigen Forschungen auf dem Gebiete der nichtwässerigen Elektrolyte und der merkwürdigen Übergänge zwischen elektrolytischer und Elektronenleitung bestens bekannt. Im vorliegenden Buch stellt er sich die Aufgabe, einen Überblick über unsere heutigen Kenntnisse von den Ionen in festen und flüssigen Körpern zu geben, mit der besonderen Absicht, das ungemein zerstreute Tatsachenmaterial gerade auf Nachbargebieten tätigen Forschern in übersichtlicher Form vorzulegen und es dadurch nutzbar zu machen.

Das Buch ist kein Nachschlagewerk und keineswegs so vollständig, wie etwa aus dem Titel entnommen werden könnte; vielmehr spiegelt Stoffauswahl und -behandlung durchaus die persönliche Einstellung des Verfassers wieder. Das bedingt aber nach Ansicht des Besprechenden gerade die Stärke der Darstellung. Eigenart der Auswahl und Verteilung erhellt am besten aus folgender Inhaltsübersicht:

Einleitung 6 S. Elementare Theorie der elektrolytischen Leitung 27 S. Elektrolytische Leitung in verschiedenen Lösungsmitteln 21 S. Die Leitfähigkeitsfunktionen 42 S. Abhängigkeit von der Zähigkeit 35 S. Abhängigkeit von der Temperatur 32 S. Gemischte Lösungsmittel 22 S. Die Natur der Träger 20 S. Homogenes Ionengleichgewicht 14 S. Heterogenes Gleichgewicht 48 S. Sonstige Eigenschaften elektrolytischer Lösungen 43 S. Theorien elektrolytischer Lösungen 28 S. Reine Stoffe, geschmolzene Salze, feste Elektrolyte 15 S. Übergänge zwischen elektrolytischen und metallischen Leitern 18 S. Eigenschaften metallischer Stoffe 25 S.

Chemische und physikalisch-chemische Gesichtspunkte stehen im Vordergrund; Meß- und Versuchstechnik werden nicht behandelt; die strenge Theorie tritt durchaus zurück, vielmehr betont Verfasser immer wieder, wie weit wir noch von einer befriedigenden theoretischen Beherrschung des Gebietes entfernt sind. Vielfach kennen wir nur Regeln von mehr oder weniger beschränkter Geltung.

Sehr zu begrüßen ist, daß der Verfasser ungeachtet der geringen praktischen Bedeutung die nichtwässerigen Lösungen und die Grenzgebiete so ausgiebig behandelt hat. Die allgemeinen Gesichtspunkte werden gut herausgearbeitet, sodaß wir auch bei der Besprechung der Fülle von Einzeltatsachen die großen Zusammenhänge nicht aus den Augen verlieren. Aus diesem Gesichtspunkt ist auch das Schlußkapitel über metallische Leiter an seinem Platze völlig berechtigt und man sieht mit Überraschung, wieviel darin auf wenig Seiten gesagt ist.

Die deutsche Literatur ist bis in die letzte Zeit hinein sorgfältig berücksichtigt — eine bei einem ausländischen Buch leider nicht selbstverständliche Feststellung.

Der hohe Preis des Buches wird leider der Verbreitung im heutigen Deutschland hinderlich sein.

B. Gudden.

Walther Gerlach, Atomabbau und Atombau. 8⁰. 52 S. mit 3 Abbildungen im Text. Jena, Gustav Fischer. 1923. Gz. 2.—.

Das vorliegende Büchlein ist eine erweiterte Bearbeitung der in den „Fortschritten der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie" erschienenen, zusammenfassenden Darstellung der auf experimentelle Ergebnisse sich stützenden Anschauungen der modernen Physik über den Bau des Atoms.

Der Inhalt gruppiert sich wie folgt: I. Das Elektron. II. Die Sondierung des Atoms. III. Die Abbauanalyse. IV. Die elektromagnetische Atomanalyse. V. Der Bau der Kristalle. VI. Die Kräfte der Materie. VII. Gibt es einen Kernaufbau?

Im ersten Teil wird der Leser mit den verschiedenartigen Erscheinungsformen von Elektronen bekannt gemacht: Kathodenstrahlen, lichtelektrischer Effekt, Glühelektronen, β-Strahlen, Sekundäre Elektronen; hieran schließen sich die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung an Elektronen: ihre Masse und Ladung, das elektrische Elementarquantum und ihr Radius. Im zweiten Teile werden die verschiedenen Methoden behandelt, mit deren Hilfe die Forschung den Aufbau des Atoms kennen lernte: Durchgang von Kathodenstrahlen und von α-Strahlen durch Atome; die Ergebnisse werden erörtert. Der dritte Teil behandelt die Ionisierung, die Strahlungsanregung und den Energieaustausch hierbei. Zunächst werden dann die Röntgenspektra behandelt, bei denen die Gesetze von Energieaufnahme und Strahlungsemission am klarsten zutage treten. Die sichtbare Strahlung wird nur kurz gestreift. Hieran schließen sich die Erscheinungen der Radioaktivität und damit der Zerfall des Atomkerns und die Isotopen. Schließlich wird der mit Hilfe von α-Strahlen künstlich erzwungene Kernzerfall besprochen. Der vierte Teil beschäftigt sich mit den Gesetzmäßigkeiten, die uns bei der Röntgenstreustrahlung und den optischen Dublets und Triplets entgegentreten, gelangt so zu den Zusammenhängen zwischen Atom, Ion, Ordnungszahl und Elektronenzahl und schließt mit einem Ausblick auf die Bohrsche Theorie. Der fünfte Teil macht den Leser mit der Erschließung der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenstrahlen und dem Aufbau der Kristalle aus Ionen bekannt. Auf Grund dieser Erkenntnis behandelt der sechste Teil die zwischen den Einzelionen wirkenden anziehenden und abstoßenden Kräfte und erwähnt den schönen Erfolg, den die theoretische Behandlung durch Übereinstimmung ihrer Berechnungen mit den Meßergebnissen der Kompressi-

bilität von Kristallen erzielt. Schließlich wird die Molekülbildung heteropolarer Kristalle auf Grund der fruchtbringenden Kosselschen Anschauungen besprochen. Das Buch schließt in Teil sieben mit dem Ausblick, daß wir in absehbarer Zeit nicht über Energien verfügen werden, die hinreichend wären, um Kerne größerer Masse aus solchen kleinerer Masse willkürlich aufzubauen. Auf Sternen mögen wohl hierfür hinreichende Energien vorhanden sein.

Hans Küstner.

H. Brunswig, Explosivstoffe. (Handbuch der angewandten physikalischen Chemie Bd. 10.) 2. vermehrte Auflage. 4°. 215 S. Mit 56 Abb. u. 64 Tab. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1923. Gz. M. 8.—, geb. M. 12.—.

Das Lehrbuch der Explosivstoffe von H. Brunswig hat seit seinem ersten Erscheinen vor 13 Jahren eine derartige Wertschätzung im Inland und Ausland erfahren und seine Eigenschaften — Wissenschaftlichkeit, Klarheit der Darstellung, Gründlichkeit und Vollständigkeit — sind so allgemein anerkannt, daß es nicht nötig ist, über die zweite Auflage dieses Buches viele Worte zu machen. Denn jedem Fachmann ist bekannt, daß es sich hier um eines der besten Werke handelt, die es auf diesem Gebiete überhaupt gibt. Erwähnt sei nur, daß alles auf den neuesten Stand gebracht wurde und daß auch einige Eigenschaften weniger häufig benutzter Sprengstoffe und Sprengstoffarten genauer behandelt sind. Das Grundprinzip des Werkes, wie es in der ersten Auflage durchgeführt worden war, nämlich die Behandlung der Explosivstoffe von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus, ist mit Recht beibehalten worden. Der Inhalt ist kurz der folgende. Erster Teil: Verhalten explosiver Systeme im allgemeinen: Bedingungen, an welche die explosiven Vorgänge geknüpft sind; Geschwindigkeit explosiver Vorgänge; Explosionsdruck, Explosionstemperatur, Explosionsgase, Explosionsstoß. Zweiter Teil: Eigenschaften der Explosivstoffe im besonderen; Zustandsänderungen der Explosivstoffe, Zündmittel, Treibmittel, Sprengmittel, Einiges über Ausnutzung und Behandlung von Explosivstoffen.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die neue Auflage, zu der der Verlag sich erfreulicherweise entschlossen hat, eine ebenso gute Aufnahme finden wird wie die erste.

C. Cranz.

A. Lechner, Enzyklopädie der Mechanik. 8°. 352 S. Mit 318 Abbildungen. Wien, L. W. Seidel & Sohn, 1923.

Das vorliegende Werk will hauptsächlich ein Lehrbuch der Mechanik für die Studierenden an technischen Hochschulen sein. Es enthält auf rund 350 Seiten einen sehr umfangreichen Stoff. Nicht nur Statik und Dynamik, sondern auch Elastizitätstheorie, Hydrodynamik, Kapillarität usw. werden mit zahlreichen Beispielen behandelt. Am Schluß des Buches findet man sogar einen allerdings sehr skizzenhaften Abschnitt über (spezielle) Relativitätstheorie. Diese große Konzentration schließt natürlich eine Darstellung in der behaglichen Breite etwa der Föpplschen Lehrbücher völlig aus; trotzdem ist das Buch klar und verständlich und zeichnet sich aus durch besondere Hervorhebung der physikalischen Grundlagen.

Mit einem einleitenden Abschnitt über Vektoralgebra wird in herkömmlicher Weise zunächst die Statik behandelt. Schon früh wird das Potential eingeführt. Nach einem kurzen Kapitel über Reibung geht der Verfasser zur Elastizitätstheorie über, und erst darnach werden Probleme aus der Fachwerkstatik besprochen. Einfache Beispiele aus der Festigkeitslehre und Hydrostatik beschließen den ersten Teil. Eine kurze Übersicht über kinematische Probleme gibt den Übergang zur Dynamik. Hier werden in Form von Beispielen zahlreiche Experimente beschrieben und teilweise explizite durchgerechnet. Die Schlußkapitel über Hydrodynamik und Aerodynamik sind reichlich knapp; es fehlen Betrachtungen über Ausflußstrahlen, Wasserwellen, Turbulenz, Auftrieb von Flügeln usw. Man darf wohl hoffen, daß in einer späteren Auflage diese Abschnitte eine etwas eingehendere Bearbeitung finden werden, um so mehr, als es in der deutschen Literatur nur sehr wenige gute Darstellungen dieser Gegenstände gibt. Druck und Ausstattung sind gut.

J. Ackeret.

A. Köhler, Jena, Das Mikroskop und seine Anwendung. (Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.) Lfg. 95. 4°. 182 S. Mit Fig. Berlin-Wien, Urban & Schwarzenberg. 1923. Gz. M. 7,5.

Das Buch will den Biologen mit seinem Haupthandwerkszeug, dem Mikroskop, bekannt machen. Diesem Zweck ist die Gliederung des Stoffes gut angepaßt; von den einfachsten Verhältnissen bei Linsen ausgehend, die in übersichtlicher, moderner Weise dargestellt sind, führt der Verfasser schnell in die höheren Probleme ein, die für brauchbare Instrumente berücksichtigt werden müssen. Geometrische Optik gibt die Gesichtspunkte für die Behandlung. Strahlengang, Beleuchtungsverhältnisse, Blendenwirkung, Bildfehler sind eingehend behandelt und besonders dadurch anschaulich gemacht, daß an einzelnen Stellen durchgerechnete Beispiele angeführt werden. Über den Inhalt geben am besten die Kapitelüberschriften Auskunft: Geometrische Beziehungen zwischen Objekt und Bild. Anwendung der Abbildungsgesetze auf Linsen von endlicher Dicke oder auf Systeme von solchen. Einiges aus der Photometrie. Lichtverluste in optischen Systemen. Einiges über das Sehen mit unbewaffnetem Auge. Die Lupe. Die Abbildung einer ebenen Fläche durch die Lupe. Die Abbildung eines Körpers durch die Lupe. Die Abbildung beleuchteter, durchsichtiger oder spiegelnder Präparate. Die Bildfehler der Lupe und deren Verbesserung. Verschiedene Formen der Lupe. Das einfache Mikroskop. Die Abbildung eines ebenen Objektes durch das einfache Mikroskop. Die Abbildung eines Körpers durch das einfache Mikroskop. Die Abbildung beleuchteter und durchsichtiger Objekte. Die Bildfehler eines einfachen Mikroskopes und deren Verbesserung. Einige Formen des einfachen Mikroskopes. Lupengestelle und Stative des einfachen Mikroskopes (Präparierstative). Prüfen der Lupen und der einfachen Mikroskope und Messen der Vergrößerung.

Die Behandlung der einzelnen Kapitel ist mustergültig, die Darstellung klar und übersichtlich aufgebaut. Behandelt sind, wie aus den angeführten Überschriften hervorgeht, die Lupe und das einfache Mikroskop. (Bei der Definition des letzteren scheint mir insofern eine Inkonsequenz zu bestehen, als unter dem einfachen Mikroskop sowohl Lupen mit kleinerem Durchmesser als die Augenpupille behandelt werden, wie auch zusammengesetzte Mikroskope mit umkehrenden Systemen.) Von dem zusammengesetzten Mikroskop und seiner Anwendung ist nirgends die Rede. Das ist um so merkwürdiger, wenn man den Titel mit dem Inhalt vergleicht. Damit fehlt natürlich auch die

Behandlung des so überaus wichtigen Auflösungsvermögens. In dieser Hinsicht hält das Buch, das sonst nur empfohlen werden kann, nicht das, was es verspricht, wenn nicht in dem Handbuch sich noch eine andere Lieferung mit diesem Gebiet befassen wird. Homann.

H. Lorenz, Einführung in die Elemente der höheren Mathematik und Mechanik. Gr. 8⁰. 2. Aufl. V u. 176 S. m. 126 Abbild. München, Oldenbourg. 1923. Gz. geh. M. 3.—

Das in 2. Auflage herausgekommene, „für den Schulgebrauch und zum Selbstunterricht" bestimmte Schriftchen behandelt nacheinander in knapper, an gut gewählten Beispielen die Entwicklungen erläuternder Form die analytische Geometrie, die Differential- und Integralrechnung und die Elemente der Mechanik. Es wird das Maximum dessen gebracht, was sich an den Realanstalten im Unterricht erreichen läßt; an manchen Stellen, z. B. bei der analytischen Geometrie mit den räumlichen Betrachtungen, wird sogar über den in Norddeutschland gesteckten Rahmen hinausgegangen. Jedenfalls sollten die höheren Schulen das Gebotene als das im besten Falle Erreichbare ansehen. — Auf der anderen Seite müßte der Hochschulunterricht in Mathematik und vor allem auch in Physik auf solche Vorkenntnisse Rücksicht nehmen, daneben allerdings Studenten, die es wünschen, Gelegenheit bieten, diese Dinge nachzuholen und zu vertiefen. Gerade an dem vorliegenden Buch kann man sehen, daß das für den Mathematiker keine Vorwegnahme des strengen systematischen Aufbaues bedeutet, für den die Anfangsvorlesungen das Bedürfnis wecken sollen, daß aber auf der anderen Seite die experimentelle Physik die Möglichkeit zu knapperer und präziserer Fassung ihrer Ergebnisse gewinnt.

Der Verf. hat an der alten, gerade dem Physikern noch heute sehr geläufigen Ausdrucksweise vom Unendlichkleinen und Unendlichgroßen („unendlich kleine rechtwinklige Dreiecke", „unendlich große Zahl unendlich kleiner Summanden" usf.) festgehalten. Es wäre erwünscht, wenn das in den nächsten Auflagen wegfiele und dafür eine strengere, und letzten Endes einfachere, weil klarere Formulierung unter Verwendung des Grenzbegriffes Platz griffe.

Wenn das Buch auch als Schulbuch kaum in Betracht kommt, da man Wert darauf legen muß, daß die in ihm behandelten Gegenstände in das Ganze des mathematischen Lehrstoffes eingebaut werden, so gibt es doch jedem Mathematik- und Physiklehrer wertvolle Fingerzeige. Für den Studierenden der Anfangssemester, namentlich für den Physiker, erscheint es mir zum Selbststudieren sehr brauchbar. W. Lietzmann.

K. Schiller, Einführung in das Studium der veränderlichen Sterne. gr. 8⁰. VIII u. 384 S. m. 45 Abb. im Text. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1923. Gz. M. 8.—.

Das Buch ist berufen, eine Lücke in der deutschen astronomischen Literatur auszufüllen. Neben den populär-wissenschaftlichen Werken von Newcomb-Engelmann und Scheiner-Graf u. a., die das Gebiet der veränderlichen Sterne nur kurz behandeln können, und dem großen Werk von J. H. Hagen scheint diese Neuerscheinung besonders berufen, als Einführung in dieses auch für den Physiker überaus interessante Gebiet der Astronomie und Astrophysik zu dienen. In sechs Abschnitten werden behandelt: I. Die astrophysikalischen Grundlagen. II. Praktische Photometrie. III. Die Bearbeitung der veränderlichen Sterne. IV. Lichtwechselhypothesen. V. Theorie der Verfinsterungsvariablen. VI. Systematische Studien. Ausführlich werden die photometrischen Methoden besprochen. Eine eingehende Behandlung erfahren auch die verschiedenen Theorien und Hypothesen, die zur Erklärung des Lichtwechsels aufgestellt sind. Besonders wertvoll sind die zahlreichen Literaturhinweise, die ein eingehendes Studium der Originalliteratur erleichtern. Einige Versehen physikalischer Natur werden sich bei einer Neuauflage des sonst klar und übersichtlich geschriebenen Werkes leicht beseitigen lassen. Auch ein noch tieferes Eingehen auf die spektroskopischen Resultate der Beobachtung wird von vielen begrüßt werden. G. Cario.

H. Behner, Atlas der Funkentelegraphie und Seekabel im Weltverkehr. Gea-Verlag, Berlin. — Debeg, Transradio-Überseeverkehr. 1923.

Der Atlas enthält 10 Karten mit den derzeitigen Großfunkstellen, den Funkstellen für den Überseeverkehr, den Küstenstellen für den allgemeinen öffentlichen Verkehr und den Funkleitstellen. Außerdem sind noch die Seekabel verzeichnet. Als Anhang ist ein alphabetisches Verzeichnis der in den Karten aufgeführten Stationen mit entsprechenden Nummern beigefügt. Das Verzeichnis enthält die Namen der Funkstellen, ihr Rufzeichen, die Küstengebühr in Goldcentimen und die genaue geographische Lage der Stationen. Leider sind einige Stationen, wie Prag, Warschau, Wien, Lealfield und eine Menge neuerer Stationen nicht verzeichnet. Die Ausführung der Karten ist wie die ganze Ausstattung des Atlas vorzüglich. Die ausgezeichnete Übersichtlichkeit gestattet es leicht, jede gewünschte Station schnell aufzufinden. Für jede drahtlose Empfangsstation wird der Atlas unentbehrlich sein und dürfte sich auch vor allem für Radioamateure empfehlen. P. Lertes.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Turin Dr. Giorgio Martin Wedard für Elektrochemie.

Ernannt: Dr. Earle F. Whyte zum Professor für analytische Chemie an der Queens University Toronto, Dr. Henry C. Howard zum a. o. Professor für analytische Chemie an der Universität Missouri.

Ehrung: Der Professor der Agrikulturchemie an der Universität Lausanne Dr. Ernst Chuard wurde zum Bundespräsidenten der Schweiz für 1924 gewählt.

Gesuche.

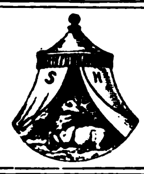
Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Hans Küstner in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Phys.

Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

Herausgeber:
Professor Dr. **M. Born** und
Professor Dr. **P. Debye**



Schriftleiter:
Dr. **Hans Küstner** in Göttingen

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen zum Preise von vierteljährlich 600 Mark, bei unmittelbarer Zustellung unter Kreuzband 1150 Mark, im Ausland je nach dem Valutastande. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit 100.— Mark, Beilagen nach Vereinbarung berechnet; bei Wiederholungen tritt Ermäßigung ein.

Alle Manuskriptsendungen und darauf bezügliche Zuschriften sind zu richten entweder an die Herausgeber: Professor Dr. M. Born, Göttingen, Planckstraße 21, und Professor Dr. P. Debye, Zürich, Physikgebäude, Gloriastr. 35 oder an die Schriftleitung: Dr. Hans Küstner, Göttingen, Bunsenstraße 9, Physikalisches Institut der Universität, alle Büchersendungen und Anzeigenaufträge an den

Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 1. 1. Januar 1923. No. 629. **24. Jahrgang.**

Mit einer Beilage von S. Hirzel in Leipzig, betreffend: Praktische Psychologie.



Inhaltsverzeichnis:

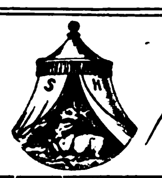
(N. — Naturforscherbericht; B. — Besprechungen.)

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Physikalische Zeitschrift

Begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

Herausgeber:
Professor Dr. **M. Born** und
Professor Dr. **P. Debye**



Schriftleiter:
Dr. **Hans Küstner** in Göttingen

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 8 — postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis 10 schweiz. Frcs. vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark M. 25.— für je Tausend berechnet.

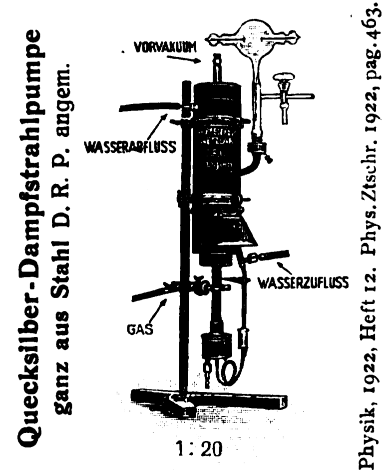
Alle Manuskriptsendungen und darauf bezügliche Zuschriften sind zu richten entweder an die Herausgeber: Professor Dr. M. Born, Göttingen, Planckstraße 21, und Professor Dr. P. Debye, Zürich, Physikgebäude, Gloriastr. 35 oder an die Schriftleitung: Dr. Hans Küstner, Göttingen, Bunsenstraße 9, Physikalisches Institut der Universität, alle Büchersendungen und Anzeigenaufträge an den

Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 23/24. Leipzig, 1. u. 15. Dezember 1923. No. 651 u 652. Printed in Germany. **24. Jahrgang.**



Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

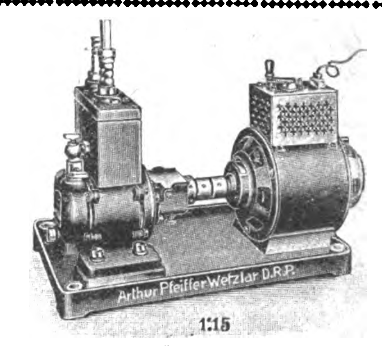


1 : 20

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.



1:15

Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D. R. P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^{1}/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde

Photometer aller Systeme

Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.

Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Doppel-Pendelgleichrichter

Oscillographen

Arthur Pfeiffer

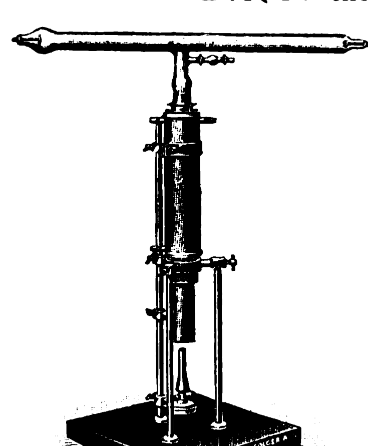
Wetzlar 8

Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall

nach Prof. Gaede

D. R. P. und Auslandspatente angemeldet



$^{1}/_{25}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.

Vorvakuum: 20 mm

„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.

Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch·

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.